Über die Zersetzung des Tetramethylammoniumamalgams.

Über das Verhalten der Halogene unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

von

Max Gruber

aus Wien.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

Über die Zersetzung des Tetramethylammoniumamalgams.

Über das Verhalten der Halogene unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

von

Max Gruber

aus Wien.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1927.

Referenten:

Geheimrat Professor Dr. H. Wieland

Professor Dr. O. Hönigschmid.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern in Dankbarkeit!

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Die erste der beiden Arbeiten entstand auf Anregung und unter der Führung von Prof. Dr. H. H. Schlubach und wurde bei dessen Berufung nach Hamburg abgeschlossen. Die zweite Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Privatdocent Dr. E. Zintl ausgeführt. Ich bin meinen verehrten Lehrern für ihre jederzeit bereitwillig geleistete Hilfe und ihren stets gern erteilten Rat zu dauerndem, tiefen Dank verpflichtet. Es sei mir ferner gestattet, Herrn Prof. Dr. O. Hönigschmid für die so entgegenkommende Unterstützung der unter Herrn Dr. E. Zintl ausgeführten Arbeit herzlichst zu danken.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter und Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland erlaube ich mir für das meinen Studien entgegengebrachte, stets fördernde Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

München, im Sommer-Semester 1927.

M. Gruber.

Über die Zersetzung des Tetramethylammoniumamalgams.

Ein Beitrag zur Wielandschen Regel.

Inhaltsangabe.

Seite

I. Theoretischer Teil. 11

A. Das Auftreten und die Erkennung intermediär freier Radikale in organischen Reaktionen 11

B. Betrachtung organischer Reaktionen, in denen auf Grund ihrer Formulierung freie Alkylradikale auftreten sollten . . . 13

1. Die Wurtz-Fittigsche Reaktion 13
2. Die Kolbesche Synthese 16
3. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhalogenide 21
4. Die Einwirkung von Schwermetallsalzen auf Organomagnesiumverbindungen 22
5. Die Elektrolyse von Alkalialkylen in Metallalkylen . . 23
6. Die thermische Zersetzung von Natriumäthyl . . . 23
7. Die thermische Zersetzung des Azomethans . . . 24

C. Der Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams . . . 24

II. Experimenteller Teil. 26

A. Versuch der Darstellung von Tetramethylammoniumamalgam durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid in flüssigem Ammoniak . . 26

1. Reinigung des Kaliumamalgams 27
2. Einwirkung desselben auf die Lösung 28

B. Darstellung des Amalgams auf elektrolytischem Wege . . 30

1. Apparative Anordnung 31
2. Anodenmaterial und Elektrolyt 32
3. Die Elektrolyse 35

C. Der Zerfall des Amalgams 36

D. Die Untersuchung der Zerfallsprodukte 37

1. Die Apparatur 37
2. Die Analyse 38

III. Zusammenfassung 45

Theoretischer Teil.

Die Chemie der freien Radikale — durch Gombergs Entdeckung des Triphenylmethyls[1] im Jahre 1900 begründet — wurde durch rasch folgende Auffindung neuer Radikale und Radikalgruppen sowie durch eingehende Untersuchungen über deren chemisches Verhalten bald zu einem wichtigen Gebiet der organischen Chemie. Die genaue Kenntnis der freien Radikale führte nicht nur zu einer neuen Definition des zum reinen Formelsymbol gewordenen Radikalbegriffs[2], es drängte sich vielmehr auch — als logische Folge der neuen Erkenntnisse — die Frage auf, ob die Formulierung gewisser Reaktionen, zu deren Erklärung das intermediäre Auftreten freier Radikale angenommen wurde, der Wirklichkeit entspräche.

So warnte H. Wieland[3] eindringlich davor, ohne scharfen Beweis das intermediäre Auftreten freier Radikale in Reaktionen anzunehmen, in denen dies nach der bisherigen Formulierung der Fall sein sollte. Er belegte die Richtigkeit seiner Auffassung, dass die meisten Reaktionen ohne Zwischenbildung freier Radikale verlaufen, durch die Ergebnisse der Arbeiten über die Benzidinumlagerung[4], über die Isomerisation aromatischer Nitrosamine[5] sowie über den thermischen Zerfall aromatischer Hydrazoverbindungen.[6]

Im Verlaufe der Arbeiten über aromatische Hydrazine fand H. Wieland[7], dass sich sowohl Diphenylstickstoff, als auch Triphenylmethyl bei höherer Temperatur disproportionieren können, indem ein Mol des freien Radikals ein zweites reduziert. Ein analoges Verhalten zeigt auch das

---

[1] B. 33, 3150 (1900).
[2] H. Wieland B. 48, 1098 (1915).
[3] l. c. S. 1099.
[4] A. 392, 127 (1912).
[5] l. c. A. 392, 127 (1912).
[6] B. 48, 1098 (1915).

Radikal Phenyl: Es tritt bei der Zersetzung des Phenylazotriphenylmethyls intermediär frei auf, polymerisiert sich jedoch — wie H. Wieland[8] zeigte — auch nicht spurenweise, sondern erscheint als hydriertes Radikal — also Benzol — in den Endprodukten der Reaktion, wobei freilich der Wasserstoff abgebende Partner unbekannt blieb.

Diese als Disproportionierung bezeichnete Reaktion — und nicht die Polymerisation — scheint H. Wieland[9] für freie wasserstoffhaltige Radikale typisch zu sein; ja, es gilt sogar als Regel — Wielandsche Regel — dass sich freie wasserstoffhaltige Radikale nicht polymerisieren, sondern disproportionieren.

H. Wieland fordert, dass bei allen Reaktionen, zu deren Formulierung freie Radikale herangezogen werden, die intermediäre Existenz derselben auch nachgewiesen werde. Für die Erkennung intermediär frei auftretender Radikale ergeben sich auf Grund der Arbeiten H. Wielands und anderer folgende Möglichkeiten:

Erstens: Ein Radikal tritt in einer Reaktion intermediär frei auf, ist aber immerhin so beständig, dass es durch physikalische Methoden nachgewiesen werden kann[10].

Zweitens: Ein Radikal tritt intermediär frei auf und kann, bevor es eine weitere Reaktion eingeht, unter Bildung eines Additionsproduktes mit einem anderen, geeigneten Radikal oder durch ein Element abgefangen werden, wobei das zweite Radikal oder das Element von vorneherein im Reaktionsraum zugegen ist[11] oder im geeigneten Zeitpunkt hinzugefügt wird[12]. Freilich ist diese Methode keine absolut zuverlässige, da die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten für das Zustandekommen des Additionsproduktes von ausschlaggebender Bedeutung sind.

---

[7] A. 381, 200 (1911).

[8] H. Wieland, E. Popper und H. Seefried B. 55, 1819 (1922).

[9] l. c. A. 381, 202.

[10] z. B. H. Wieland B. 48, 1078 (1915); H. Wieland A. 381, 200; W. Schlenk, T. Weikel, A. Herzenstein A. 372, 1 (1910); W. Schlenk, A. Thal B. 46, 2840 (1913); St. Goldschmidt B 53, 46.

[11] H. Wieland A. 381, 214 (1911); M. Gomberg B, 33, 3154 (1900); St. Goldtschmidt, B. Wurzschmitt B. 55, 3217 (1922).

[12] z. B. W. Schlenk, A. Herzenstein A. 372, 23 (1910); H. Wieland l. c. A. 381, 203 (1911).

Drittens kann ein frei auftretendes Radikal sich dadurch zu erkennen geben, dass Körper, die durch eine Disproportionierung desselben entstanden sind, unter den Endprodukten der Reaktion auftreten[13].

Viertens kann das Auftreten eines freien Radikals im Verlaufe einer Reaktion dadurch wahrscheinlich gemacht oder verneint werden, dass das Endprodukt der Reaktion aus den, auf anderen Wege erhaltenen Radikalen zu synthetisieren versucht wird[14].

Endlich wurde bisher — im Gegensatz zur Wielandschen Regel — das Auftreten von Produkten einer scheinbaren Polymerisation wasserstoffhaltiger Radikale als Beweis einer intermediär freien Existenz derselben in der betreffenden Reaktion betrachtet.

Freilich existiert eine grosse Anzahl organischer Reaktionen — die zum Teil über Additionsverbindungen verlaufen —, zu deren Formulierung die intermediäre Existenz freier Radikale herangezogen werden muss, ohne dass sich dieselbe in einer der angeführten Weisen zu erkennen gibt. In diesem Falle jedoch treten die Radikale stets in ganzzahligem Verhältnisse auf, so dass paarweise Bindungen frei werden. Nach H. Wieland werden in diesen Reaktionen „die von ihrer Bindung für einen Augenblick losgelösten Atome oder Gruppen durch eine Art von Gravitation im Kraftfelde des Moleküls so lange festgehalten, bis sie, an der Flucht als freie Radikale verhindert, wieder an der gleichzeitig freigewordenen Valenzlücke eine feste Haftung gefunden haben[15]."

Bei seiner Untersuchung über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese konnte H. H. Schlubach[16] auf Grund der Kenntnis des Verhaltens der Natriumalkyle gegen Kohlenoxyd[17] nicht nur zeigen, dass das Natriumalkyl — wie schon früher vermutet worden war[18] — ein wesentliches, unumgängliches Zwischenprodukt dieser Synthese ist, er konnte vielmehr auch für die auftretenden Nebenprodukte — gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe — eine erschöpfende Erklärung geben.

---

[13] H. Wieland ebenda.

[14] H. Wieland B. 48, 1100 (1915).

[15] H. Wieland, E. Popper, F. Seefried B. 55, 1818 (1922).

[16] H. H. Schlubach. E. C. Goes B. 55, 2889 (1922).

[17] H. H. Schlubach, B. 52, 1910 (1919).

[18] siehe Schlubach l. c. B. 55. 2889 sowie H. Wieland B. 55, 1820.

Danach vermag das in erster Phase aus Halogenalkyl und Natrium entstehende Alkyl in drei verschiedenen Weisen zu reagieren, indem es, als freies Radikal von anwesendem Natrium abgefangen, Natriumalkyl bildet oder sich mit einem anderen Alkyl zum gesättigten Kohlenwasserstoff polymerisiert oder endlich sich mit einem zweiten Radikal nach der Wielandschen Regel disproportioniert. Das in zweiter Phase gebildete Natriumalkyl reagiert dann mit noch vorhandenem Halogenalkyl unter Bildung der gewünschten Verbindung oder es tritt auch hier — wenigstens zum Teil — Disproportionierung ein.

Das in der Wurtz-Fittigschen Synthese nach der Untersuchung H. H. Schlubachs intermediär frei auftretende Radikal Alkyl gibt also seine Bildung in drei verschiedenen Weisen — wie sie oben gekennzeichnet wurden — zu erkennen: Es lässt sich zum Teil durch das im Reaktionsraum anwesende Natrium abfangen — ein Vorgang, der an die Bildung von Triphenylmethylnatrium aus Triphenylmethyl und Natrium resp. Natriumamalgam erinnert[19]; andererseits entstehen als weitere Belege der vorübergehenden Existenz eines freien Radikals Produkte einer Disproportionierung, ausserdem solche einer Polymerisation des Alkyls. Das Mengenverhältnis der bei letzteren zwei Reaktionen entstehenden Produkte muss dann eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeiten, resp. der Tendenz der Alkylradikale ein Wasserstoffatom zur Reduktion eines anderen Alkyls abzuspalten gegenüber der Neigung sich statt dieser Disproportionierung einer Polymerisation zu unterwerfen sein.

Auf Grund der Arbeiten H. Wielands muss nun aber die Frage gestellt werden: Ist die Polymerisation eine Reaktion der freien, wasserstoffhaltigen Alkylradikale? Hat doch H. Wieland[20] nicht nur nachgewiesen, dass bei der einzigen Reaktion, in der das intermediäre Auftreten des Radikals Phenyl bisher sichergestellt wurde, trotz der geringen Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Benzolring und vor allem trotz des ausgeprägten Charakters der Phenylgruppe in Valenz- und Substitutionsfragen keine Polymerisation sondern eine Disproportionierung des Phenyls eintritt — ein Vorgang der in der Schallschen Elektrolyse von Kalium-

[19] W. Schlenk und E. Marcus B. 47, 1664 (1914).

[20] H. Wieland, E. Popper, H. Seefried l. c.

o-nitrobenzoat in o-Nitrobenzoesäure[21] eine gewisse Parallele hat —, sondern auch gezeigt, dass beim Triphenylmethyl schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung — nämlich beim Kochen seiner Lösung in Xylol[22] — Disproportionierung eintritt. Disproportioniert sich dieser Körper, dessen Wasserstoffatome nicht unmittelbar an das den eigentlichen Radikalcharakter tragende Kohlenstoffatom, sondern relativ fest im Phenylrest gebunden sind, also schon ziemlich leicht, wie wesentlich viel grösser muss dann die Neigung sich zu disproportionieren bei jenen Alkylradikalen sein, deren Radikalkohlenstoffatome unmittelbar mit Wasserstoffatomen verbunden sind oder als Substituenten statt der drei Phenylgruppen im Triphenylmethyl Alkylgruppen mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen tragen.

Darf man also in Reaktionen, aus denen Produkte einer Alkylpolymerisation hervorgehen, intermediär frei existierende Alkylradikale annehmen? Oder hat man, entsprechend der Wielandschen Auffassung, die betreffende Reaktion — eventuell unter Zugrundelegung einer vorübergehenden Additionsanlagerung — so zu formulieren, dass die „von ihrer Bindung für einen Augenblick losgelösten Atome oder Gruppen durch eine Art von Gravitation im Kraftfelde des Moleküls so lange festgehalten werden bis sie, an der Flucht als freie Radikale verhindert, an der gleichzeitig freigewordenen Valenzlücke — (in diesem Falle eines anderen Alkyls) — eine feste Haftung gefunden haben?"

Im Falle der bei der Wurtz-Fittigschen Synthese auftretenden Nebenprodukte würden dann die auftretenden ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe, die die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome wie das Radikal enthalten, allein aus den intermediär freien Radikalen entstanden sein, während die scheinbar durch eine Polymerisation des Radikals gebildeten Kohlenwasserstoffe auf einem anderen Wege entstanden sein müssen.

Es sollen hier keine Theorien über eine anderweitige Formulierung der betreffenden Teilreaktion der Wurtz-Fittigschen Synthese gegeben

---

[21] C. Schall, R. Klien Z. El. Ch. 5, 256 (1898).

[22] H. Wieland l. c. A, 381, 209 (1911)

werden, denn ohne strengen Beweis müssen sie unfruchtbar bleiben.[23] Lohnender erscheint es, solche Reaktionen zu betrachten, bei denen ein intermediäres Auftreten freier Alkylradikale nach den bisherigen Anschauungen und Erfahrungen nicht von der Hand gewiesen werden kann, und hier die Frage zu stellen, ob eine Polymerisation oder eine Disproportionierung eintritt oder ob etwa beide Vorgänge nebeneinander stattfinden.

Es sei bemerkt, dass bei einer Disproportionierung des Radikals Äthyl aus zwei Molen desselben ein Mol Äthan und ein Mol Äthylen entsteht, disproportioniert sich dagegen das Radikal Methyl, so entsteht Methan und Äthylen im Verhältnisse 2:1, da das Methylen der Theorie nicht existenzfähig ist.

Die geläufigste Synthese, die nach der bisherigen Auffassung als Radikalpolymerisation formuliert wird, ist die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese von H. Kolbe.[24] Es kann hier nicht auf die Ergebnisse sämtlicher Veröffentlichungen eingegangen werden, dieselben sollen vielmehr, zusammengefasst unter der Fragestellung nach der Existenz intermediär freier Alkylradikale, betrachtet werden.

Die Produkte der Elektrolyse von Alkalisalzen der gesättigten, einbasischen Fettsäuren sind mannigfacher und — je nach Konzentration, Alkalität sowie Stromstärke und Temperatur — wechselnder Art. Nach Kolbe[25] entstehen bei Anwendung einer wässerigen Acetatlösung Kohlensäure und Äthan neben unbedeutenden Mengen Kohlenoxyd, Methylacetat, Methyläther sowie Äthylen.[26] H. Hofer und M. Moest[27] konnten ausserdem zeigen, dass in nicht unbeträchtlicher Menge Methylalkohol entsteht.

---

[23] vgl. Nachtrag: In einer jüngst erschienenen Arbeit von St. Goldschmidt und W. Schön wird — entgegen der Schlubachschen Anschauung — eine Formulierung der Wurtz-Fittigschen Reaktion unter Verzicht auf die Annahme intermediär auftretender freier Radikale begründet und durchgeführt. (B. 59, 948 (1926).

[24] A. 69, 279 (1849).

[25] L. c.

[26] Th. Kempf und H. Kolbe J. pr. 4, 46 (1871).

[27] A. 323, 284 (1902).

J. Petersen bestätigt in seinen die Elektrolyse der Alkalisalze vieler Fettsäuren behandelnden Arbeiten[28] diese Angaben und zeigt, dass bei der Elektrolyse von Acetaten in nur kleiner Menge Äthylen entsteht, während bei den Salzen der höheren Homologen der Essigsäure ($C_n H_{2n} + {}_1CO_2Me$) eine wesentlich erhöhte Abscheidung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs ($C_n H_{2n}$) erfolgt — eine Wahrnehmung, die der J. Hamonets[29] entspricht. Bei der Elektrolyse des Kaliumpropionats[30] z. B. entstehen neben Äthylpropionat Äthylen in weit grösserer Menge als das synthetisierte Butan.

J. Salauze[31] findet entsprechend diesen Ergebnissen, bei der Elektrolyse von Alkaliacetat in wasserfreier, methylalkoholischer Lösung neben reichlich auftretenden Äthan nur ganz geringe Mengen Äthylen.

Einen wichtigen Beitrag zur Chemie der Kolbeschen Synthese lieferte K. Hopfgartner[32] durch die Elektrolyse fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren, wobei er qualitativ, mit Ausnahme des Alkohols, und in ähnlichen Verhältnissen dieselben Produkte erhielt, wie sie bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung entstehen und so einen analogen Verlauf der beiden Vorgänge sicherstellte. Auch hier tritt bei Anwendung des höheren Homologen des Natriumacetats, dem Natriumpropionat, ein wesentlich erhöhtes Abweichen von der „normalen", synthetisierenden Reaktion ein.

Die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese fand verschiedene Formulierungen:

Kolbe faßte sie als einen oxydativen Vorgang auf; so erklärte er die Bildung von Äthylen durch die Annahme einer Oxydation des entstandenen Äthans durch anodisch gebildeten Sauerstoff, während J. Petersen[33] die Äthylenbildung als eine regelrechte Oxydation des Säureions zu erklären sucht. Erst kürzlich hat die Kolbesche Oxydationstheorie in R. E. Gibson[34] wieder einen Verfechter gefunden.

---

[28] C. 1897, II, 518; Ph. Ch. 33. 99 (1900).
[29] C. r. 123, 252 (1896).
[30] J. Petersen l. c. Ph. Ch. 33, 99.
[31] C. r. 180, 662 (1925).
[32] M. 32, 532 (1911).
[33] Z. El. Ch. 20, 328 (1914).
[34] C. 1925, I, 2161.

A. Crum Brown und J. Walker[35] dagegen formulierten den Vorgang als eine Wechselwirkung zwischen den entladenen Säureionen, wobei intermediär freie Radikale anzunehmen sind. Eine wesentliche Stütze dieser Formulierung, die auch heute noch als die zweckmäßigste gilt,[36] bildet die Untersuchung K. Hopfgartners.[37] Da hier in einem wasserfreien Medium gearbeitet wird und trotzdem ein der Elektrolyse in wässeriger Lösung analoger Verlauf stattfindet, sieht sich K. Hopfgartner genötigt, die Vorgänge ohne Zuhilfenahme von Wasser, Hydroxylion und daraus entwickeltem Sauerstoff entsprechend der Auffassung A. Crum Browns, J. Walkers und J. Hamonets zu formulieren: Aus zwei entladenen Säureionen bildet sich demnach entweder der gesättigte höhere Kohlenwasserstoff oder, unter Reduktion des entladenen Säureions zur Säure, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder endlich, unter Abgabe nur eines Moleküls Kohlendioxyd ein Ester. Zur Erklärung der ganz geringen Bildung von Sauerstoff, die auch K. Hopfgartner findet, wird die Entstehung von Essigsäureanhydrid unter Abgabe von Sauerstoff angenommen. Die Bildung von Methylalkohol beruht nach H. Hofer und M. Moest[38] auf der Einwirkung von Hydroxylionen, denn dieselbe setzt bei der Elektrolyse in wässriger Lösung erst mit der Zeit, entsprechend der zunehmenden Konzentration der Hydroxylionen, infolge der Zersetzung des Wassers durch die kathodische Abscheidung des Alkalis ein.

Von manchen Forschern wird die Bildung definierter Zwischenprodukte angenommen. So zieht E. A. Bourgoin[39] die Entstehung von Essigsäureanhydrid, das dann oxydiert werden soll, zur Formulierung heran, während C. Schall[40] auf Grund von Elektrolysen in schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen, F. Foerster und A. Piguet[41] aus dem Auftreten von Übergangswiderständen und vor allem Fr. Fichter und

---

[35] A. 261. 107 (1891).
[36] F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen S. 853 (III. Auflage Leipzig 1922).
[37] l. c.
[38] l. c.
[39] A. ch. (4) 14, 162 (1868).
[40] Z. El. Ch. 3, 83 (1896).
[41] Z. El. Ch. 10, 729 (1904).

E. Krummenachner[42] in einer ausführlichen Arbeit auf Grund des Zerfalls von Peroxyden der Fettsäuren als Zwischenprodukte Peroxyde der Säuren annehmen. Letztere Autoren erklären einen Teil der Nebenreaktionen durch das Auftreten freier Alkylgruppen.

Gegen die Annahme von Peroxyden wandten sich F. Kaufler und C. Herzog[43] — wie auch s. Zt. H. Hofer und M. Moest — die sich bemühten, auf chemischem Wege eine Entscheidung über den Verlauf der Elektrolyse der Acetate zu erbringen. Schon W. von Miller und H. Hofer[44] hatten bei der Elektrolyse von Kaliumpropionat, dem Kaliumjodid oder Natriumnitrit zugesetzt war, in zunächst geringer, später befriedigender Ausbeute Jodäthyl, resp. Nitroäthan erhalten. F. Kaufler und C. Herzog elektrolysierten Acetate in wässeriger Lösung in Gegenwart von Jod oder unter Zusatz von Kaliumjodid, wobei sie Jodmethyl erhielten, das aus dem entstandenen Gasgemenge durch Absorption in alkoholischer Dimethylanilinlösung und Abscheidung als Trimethylaniliniumjodid nachgewiesen wurde. Auf Grund dieses Befundes und des Umstandes, daß Jod auf Acetylsuperoxyd und Essigsäureanhydrid nicht einwirkt, sowie auf Grund elektrochemischer Studien sprechen sich Kaufler und Herzog gegen die Acetylsuperoxydtheorie sowie gegen die Annahme von Essigsäureanhydrid als Zwischenprodukt aus. Die Verfasser halten vielmehr die Formulierung von A. Crum Brown und J. Walker, nach der sich das freie Radikal Methyl polymerisiert, für bewiesen.

C. Schall[45] endlich weist auf die Möglichkeit wechselnder Zwischenstufen der Kolbeschen Reaktion hin, da sowohl bei der Elektrolyse von Bleidiacetat wie auch bei der des Mangandibenzoats als bisher nicht angenommene Zwischenprodukte an der Anode primär höherwertige Metallverbindungen gebildet werden, die dann thermisch zerfallen.

Faßt man all diese Befunde zusammen, so ergibt sich für das Auftreten eines intermediär freien Radikals nach den eingangs dargelegten Gesichtspunkten folgendes Bild:

---

[42] Helv. chim. Act. 1, 146 (1918).
[43] B. 42, 3858 (1909).
[44] B. 28, 2427 (1895).
[45] Z. El. Ch. 28, 506 (1922).

I. Das Radikal C_nH_{2n+1} läßt sich abfangen, wie die Versuche von W. von Miller und H. Hofer sowie F. Kaufler und C. Herzog zeigen. Auch kann die Bildung des betreffenden Alkohols sowie die des Esters mit dem noch unzersetzten Säureion als ein Abgefangenwerden des Radikals betrachtet werden.

II. Wenn auch unter den Endprodukten der Acetatelektrolyse niemals Methan, der Propionatelektrolyse kein Äthan gefunden wurde, so scheint doch eine gewisse Disproportionierung des freien Radikals einzutreten, die aber nur hälftig verläuft, indem zwar ein Alkyl ein Wasserstoffatom abgibt, so daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff entsteht, doch wird dieser Wasserstoff nun nicht von einem zweiten Alkyl, sondern von stärker dehydrierenden, im Reaktionsraum befindlichen Komponenten aufgenommen. Vor allem muß darauf hingewiesen werden, daß neben dem nach K. Hopfgartner durch Anhydridbildung ständig auftretenden Sauerstoff bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung durch die Bildung von Hydroxylionen ein oxydierender Faktor an die Anode gebracht wird.

Bei den höheren Gliedern der Fettsäurereihe nimmt die Disproportionierung entsprechend der Abnahme des elektrochemischen Charakters bei den höheren Alkylgruppen,[46] die sie leichter aus einem Kraftfelde treten läßt, sowie der leichteren Abspaltbarkeit der Wasserstoffatome der höheren Alkylgruppen gegenüber denen des Methyls[47] zu.

Die Polymerisation der scheinbar freien Radikale bleibt freilich — zumal bei der Acetatelektrolyse — stets eine wesentliche Erscheinung der Elektrolyse. Doch muß hier ausdrücklich betont werden, daß der Beweis F. Kauflers und C. Herzogs für die Theorie der Polymerisation freier Radikale nicht durchaus schlüssig ist, denn sie erhalten Jodmethyl nicht als einziges Produkt, sondern daneben und zwar in wesentlichem Überschuß, Äthan gemischt mit Kohlendioxyd.[48] Gerade dieser Umstand kann auch zugunsten der entgegengesetzten Auffassung herangezogen werden, indem man annimmt, daß das frei auftretende Radikal zwar von Jod abgefangen wird, diejenigen Alkylgruppen jedoch, die —

[46] Vgl. H. Meerwein A. 419, 121 (1919); S. Skraup u. A. Freundlich B. 55, 1075 (1922).
[47] H. H. Schlubach u. E. C. Goes l. c.
[48] l. c. B. 42, 3859.

aus welchem Grunde auch immer — nicht frei auftreten, unbehelligt von Jod an gleichzeitig frei werdenden Valenzen anderer Alkyle feste Haftung finden.

So sehen wir, daß die Frage, ob freie wasserstoffhaltige Radikale der Alkylreihe sich zu polymerisieren vermögen, auf Grund der Kolbeschen Reaktion nicht beantwortet werden kann.

Eine weitere Gruppe organischer Reaktionen, bei der das intermediäre Auftreten freier Radikale angenommen wird, bildet die Umsetzung von Halogenalkylen mit Alkylmagnesiumhalogeniden. E. Späth[49] hat dieselbe weitgehend untersucht und gelangte zu folgendem Resultate: Das in erster Phase gebildete freie Radikal Alkyl vermag sich in mannigfachen Weisen umzusetzen, indem es sich mit einem ungleichartigen oder einem gleichartigen Alkyl polymerisiert, oder indem es sich disproportioniert, wobei als Partner dieser Disproportionierung ein Alkyl gleicher oder anderer Art auftreten kann, oder indem es schließlich unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms zwei gleichartige oder verschiedene Alkyle addiert.

E. Späth beobachtete, daß mit dem zunehmenden elektropositiven Charakter des Radikals die Fähigkeit sich mit sich selbst oder einem anderen Alkyl zu binden, das heißt sich zu polymerisieren, zunimmt.

Im folgenden seien einige der wichtigsten Resultate E. Späths wiedergegeben:

Aus Methylmagnesiumjodid und Methyljodid entsteht in einer Ausbeute von 51,6 %, die durch weiteres Erhitzen noch gesteigert werden kann, fast reines Äthan.

Aus Äthylmagnesiumbromid und Äthylbromid wurde in einer Ausbeute von 47,2 % ein Gemisch fast gleicher Teile Äthan und Äthylen, dem „vielleicht" etwas n-Butan beigemischt ist, erhalten.

Bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf n-Propyljodid entsteht ein Olefingemisch von ca. 46% Äthylen und 54% Propylen, sowie ein Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe, das zu 66 % aus Äthan und zu 33 % aus Propan besteht, wobei scheinbar kein Pentan erhalten wurde.

---

[49] M. 34, 1965 (1913).

In diesen Ergebnissen zeigt sich die auffallende Ausnahmestellung, die das Methyl gegenüber den anderen Alkylgruppen in der Neigung zur Polymerisation einnimmt. Erwähnt muß noch werden, daß durch eine Steigerung der Positivität, wie sie in den tertiären Alkylen gegenüber den normalen vorhanden ist oder durch Einführung entsprechender Gruppen erzielt werden kann, die Ausbeute an Produkten der Polymerisation wächst.

E. Späth sieht in dem Umstande, daß aus Äthylmagnesiumjodid und n-Propyljodid ein Gas von fast gleicher Zusammensetzung erhalten wird, wie bei der Einwirkung von n-Propylmagnesiumjodid auf Äthyljodid, eine Stütze für die Auffassung, daß sich primär die freien Alkyle bilden. Man kann dagegen wohl auch die Auffassung vertreten, daß — nachdem die beiden reagierenden Moleküle der Ausgangssubstanzen zunächst in einen Einwirkungsbereich getreten sind — die augenblicklich freien, jedoch im Kraftfeld des Reaktionskomplexes festgehaltenen Gruppen sich in ihrer Valenzkraft sowie dem Vermögen dem Kraftfelde zu entrinnen, nicht unterscheiden, je nachdem ob sie nun aus dem Halogenid oder dem Grignardschen Körper entstanden sind.

Ein schwerer wiegender Umstand spricht jedoch gegen die Annahme freier Radikale in dieser Reaktion. E. Späth erhält nämlich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Brombenzol in langsamer und unvollkommener Reaktion bei einer Temperatur von 140° bis 170° neben unverändertem Ausgangsmaterial 13 % Diphenyl. Nachdem H. Wieland wahrscheinlich gemacht hat, daß das wirklich freie Radikal Phenyl sich nicht polymerisiert sondern disproportioniert, muß man hier auf eine durchgehende Formulierung mit freien Radikalen wohl verzichten und wenigstens teilweise eine Reaktion annehmen, in der „die Phase des freien Radikals" nicht überschritten wird.

Eine interessante Studie über die Einwirkung von Schwermetallsalzen auf Organomagnesiumverbindungen veröffentlichten N. Kondyrew und D. Fomin.[50] Fügt man Cupri- oder Cuprohalogenid — Eisen-, Chrom-, Molybdän-, Cobalt- und Nickelsalze wirken analog — zur farblosen Lösung eines Alkylmagnesiumjodids, so wird das Schwer-

[50] C. 1916, I, 832.

metallsalz reduziert und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen entwickelt. Aus Äthylmagnesiumjodid wird auf diese Weise Äthan und Äthylen, aus der n-Propylverbindung Propan und Propylen erhalten.

In einer ausführlichen Untersuchung über das Verhalten der Alkalialkyle in Metallalkylen als Lösungsmittel sucht Fr. Hein[51] als zweiten Zweck der Arbeit einen Beitrag zur Wielandschen Regel zu liefern.[52] Er untersuchte im Hinblick auf die von ihm nachgewiesene Existenz von ionisierten — wenn auch mehr oder weniger solvatisierten und komplex mit undissoziierten Alkalialkylmolekeln verbundenen — Alkylgruppen die bei der Elektrolyse einer Natriumäthyl-Zinkäthyl-Lösung bei einer Temperatur zwischen 28° und 40° an der Anode auftretenden Gase. Fr. Hein veröffentlicht die Ergebnisse zweier Versuche, bei denen ca. 80 % der Gase aus fast gleichen Volumina Äthan und Äthylen, dem anscheinend etwas Methan beigemengt war, bestehen, während das etwa 10 bis 20 % der Gesamtgasmenge betragende Restgas, das allein durch ein Kältebad von —66° von der Hauptmenge abgetrennt wurde, als Butan und Propan angesprochen werden.

Im Gegensatze hierzu fand P. Schorigin[53] bei der thermischen Zersetzung von Natriumäthyl bei einer Temperatur zwischen 100° und 170° nur Äthan und Äthylen und zeigte in sorgfältigen Analysen, daß die gebildete Menge der beiden Gase im Verhältnisse 1,001 zu einander stehen.

Die zuletzt angeführten Arbeiten sind von besonderem Interesse, tritt doch die Polymerisation der Alkyle gegenüber der Disproportionierung zurück.

Liegen die Verhältnisse in der Untersuchung Fr. Heins infolge der Solvatation oder Bildung von Komplexen sowie durch die Vorgänge an der Elektrode nicht so übersichtlich, so tritt als Charakteristikum der Versuche N. Kondyrews und D. Fomins sowohl als auch derer von P. Schorigin die Tatsache hervor, daß hier das Alkyl einzeln auftritt; es wird einzeln aus dem Kraftfelde eines Moleküls entlassen, ohne daß

---

[51] Fr. Hein mit E. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz Z. a. Ch. 141, 167 (1924).
[52] l. c. S. 179.
[53] B. 43, 1931 (1910).

es — wie es im Falle der Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkylmagnesiumhaloide angenommen werden kann — Gelegenheit hat, noch innerhalb des Kraftfeldes an der gleichzeitig freigewordenen Valenz eines anderen Alkyls feste Haftung zu finden.

Wie wesentlich der Einfluß eines solchen Kraftfeldes auf die Reaktion der Alkylgruppen ist, scheint mir besonders aus der Untersuchung J. Thieles[54] über die Zersetzung des Azomethans hervorzugehen. Wird Azomethan, das mit Kohlendioxyd verdünnt ist, durch Hitze bei der Temperatur des erweichenden Glases zersetzt, so entstehen neben Stickstoff und ganz geringen Mengen Äthylen, Methan und Wasserstoff, in weit überwiegender Menge Äthan. Bringt man das Azomethan jedoch durch den elektrischen Funken zur Explosion, also zu einem wesentlich heftigeren Zerfall, so entsteht Äthan in immerhin wesentlich geringerer Menge als Äthylen, Methan und Wasserstoff.

Eine klare Antwort jedoch auf die Frage, ob sich wasserstoffhaltige, freie Alkylradikale zu polymerisieren vermögen, lassen alle angeführten Reaktionen nicht zu. Eindeutig scheint nur festzustehen, daß das Methyl von allen Alkylen zur Polymerisation die größte Neigung besitzt; ob diese Erscheinung so zu deuten ist, daß diese Neigung eine spezifische Eigenschaft des Radikals ist oder ob dieselbe auf der — aus dem ausgeprägten elektrochemischen Charakter des Methyls gegenüber den anderen Alkylen hervorgehenden — erhöhten „Gravitation" dieser Gruppe im Kraftfelde des Moleküls oder Reaktionskomplexes beruht, durch die es in stärkerem Maße an der Flucht als freies Radikal gehindert wird, läßt sich nicht entscheiden.

Will man diese Frage lösen, so hat man Reaktionen zu betrachten, ähnlich denen, die Kondyrew und Fomin sowie P. Schorigin untersuchten, in denen das Alkyl in „statu nascendi" auftritt.

Nachdem H. N. Mc. Coy in Mitarbeit von W. C. Moore[55] und F. West[56] durch Elektrolyse des Tetramethyl- sowie des Monomethylammoniumchlorids in absolut-alkoholischer Lösung die entsprechenden

---

[54] B. 42, 2575 (1909).

[55] Am. Soc. 33, 273 (1911).

[56] Jour. Phys. Chem. 16, 261 (1912).

Amalgame dargestellt und gezeigt hat, daß der Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams wahrscheinlich so verläuft, daß das neben Trimethylamin entstehende, intermediär freie Radikal Methyl sich disproportioniert, schien es von Interesse, die Darstellung des Amalgams in flüssigem Ammoniak, dem bei den Arbeiten H. H. Schlubachs über die Ammoniumradikale so bewährten Lösungsmittel, vorzunehmen und die Zerfallsprodukte mit Hilfe der von A. Stock angegebenen Apparatur[57] genau zu analysieren.

Da die Methylgruppe — wie oben besprochen — von allen Alkylgruppen die größte Tendenz zur Polymerisation besitzt, ist die Analyse der bei dem thermischen Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams entstehenden Produkte von grundlegender Bedeutung, denn bei diesem, bei relativ niederer Temperatur stattfindenden Zerfall wird aus jedem Molekül der Muttersubstanz nur eine Methylgruppe, die keine Gelegenheit hat im Kraftfelde der zerfallenden Verbindung an der gleichzeitig frei werdenden Valenz eines anderen Methyls feste Haftung zu finden, in Freiheit gesetzt.

Wenn auch das Ergebnis der im folgenden experimentellen Teil wiedergegebenen Untersuchungen nicht voll befriedigte, da die auftretenden Gase — Methan und Äthylen — infolge einer offensichtlich sekundären Reaktion nicht im theoretisch geforderten Verhältnis 2 : 1 auftraten und auch die entstehenden basischen Produkte nicht einheitlicher Natur waren, so konnte doch zuverlässig festgestellt werden, daß Produkte einer Polymerisation des Methyls nicht entstehen.

Die eingangs gestellte Frage, ob freie, wasserstoffhaltige Alkylradikale sich zu polymerisieren vermögen, kann und muß daher verneint werden. Freie, wasserstoffhaltige Alkylradikale disproportionieren sich vielmehr nach der Wielandschen Regel; nur wenn der Wasserstoff, wie im Triphenylmethyl, relativ fest gebunden ist, tritt zunächst Polymerisation und erst bei höherer Temperatur — wie H. Wieland zeigte — Disproportionierung ein. Bei Reaktionen, in deren Verlauf Produkte einer Polymerisation von Alkylgruppen, die relativ locker gebundenen Wasserstoff enthalten, auftreten, muß man daher annehmen, daß die

---

[57] B. 50, 989 (1917).

„Phase des freien Radikals" nicht überschritten wird, und eine diesem Umstande entsprechende Formulierung, wie H. Wieland dies fordert, zugrunde legen.

Experimenteller Teil.

Um ein möglichst präzises Bild des Zerfalles des Tetramethylammoniumamalgams zu erhalten, schien es erstrebenswert, ein wohldefiniertes Amalgam von bekanntem Ammoniumgehalt zum Zerfall zu bringen.

Nachdem H. H. Schlubach und F. Ballauf[1] das Tetramethylammonium in flüssigem Ammoniak durch Verdrängung aus dem Chlorid mit metallischem Kalium in Freiheit gesetzt und W. Kettenbeil[2] gezeigt hat, daß die Umkehrbarkeit der Amalgambildung aus Kalium- oder Natriumamalgam und Natrium- oder Kaliumhydroxyd darauf beruht, daß die Amalgame im Falle des Gleichgewichts zwar von wesentlich verschiedener Konzentration, jedoch von gleichem Potentiale sind, sollte versucht werden, durch Einwirkung eines Kaliumamalgams von bekannter Zusammensetzung auf eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid in flüssigem Ammoniak Tetramethylammoniumamalgam darzustellen, wie ja auch das Ammoniumamalgam durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak von H. Moissan[3] dargestellt worden war.

Ein Vorversuch sowohl als auch ein quantitativ durchgeführter Hauptversuch ergaben jedoch, daß das Kaliumamalgam, das wegen seines höheren Potentials gegenüber einem Natriumamalgam von gleichem

[1] B. 54, 2811 (1921).
[2] Z. a. Ch. 38, 213 (1903).
[3] C. r. 133, 803 (1901).

Atomprozentgehalt gewählt worden war, gar nicht oder in nur ganz geringem Maße auf die Lösung des Tetramethylammoniumjodids einwirkt. Dieses Verhalten des Kaliumamalgams, das nach den Messungen M. Le Blancs,[4] der die Polarisationsspannung des Tetramethylammoniumions in wässeriger Lösung an Quecksilberelektroden bestimmte, nicht zu erwarten war, spricht für die Ansicht von H. N. Mc. Coy und W. C. Moore, daß das Potential des Tetramethylammoniumamalgams negativer sei als das des Kaliumamalgams und dem des Rubidiums gleichkomme. Der sich ergebende Widerspruch zwischen dem Verhalten des metallischen Kaliums und des Kaliumamalgams gegen eine Tetramethylammoniumjodidlösung wird weiterhin verständlich durch den von G. Mc. Phail Smith[5] erbrachten Nachweis, daß die Spannungsreihe der Amalgame mit der der Elemente nicht übereinstimmt.

Das Kaliumamalgam wurde durch Einwirkung des Metalls auf Quecksilber hergestellt, doch gelang es dabei nie — ob nun unter Ligroin, Paraffinöl oder Paraffin gearbeitet wurde — ganz reines Amalgam zu erhalten; es war vielmehr stets von einer stärkeren oder schwächeren Schicht oxydischer Verunreinigungen bedeckt. Es zeigte sich aber, daß das Amalgam leicht von anhaftenden kleinen Mengen Kohlenwasserstoffen sowie Oxyden und anderen Verunreinigungen auf folgende Weise gereinigt werden konnte. Es wurde bei der Vereinigung von Kalium mit Quecksilber in solchen Mengenverhältnissen gearbeitet, daß ein dünnflüssiger Kristallbrei entstand. Dieser wurde nun — nach Entfernen der organischen Schutzsubstanz — in einer geeigneten Apparatur, die aus zwei aufeinander passenden, tubulierten Glasglocken, die eine Saugflasche mit Nutsche aufzunehmen vermochten, bestand, auf einen engporigen Jenaer Glas-Goochtiegel gebracht und abgesaugt. Es muß noch bemerkt werden, daß der Tubus der oberen Glocke einen mit Hahn versehenen, über dem Goochtiegel endenden Trichter trug, der es gestattete, das Amalgam ohne Öffnen des Apparates auf das Filter zu gießen, während im Tubus der unteren Glocke ein dreifach durchbohrter Gummistopfen die Saugleitung zur Saugflasche, ein Rohr zum Eva-

[4] Ph. Ch. 5, 467 (1890), doch vgl. dagegen A. Coehn, Z. a. Ch. 25, 432 (1900).
[5] Z. a. Ch. 58, 381 (1908).

kuieren des Apparates sowie ein Gaseinleitungsrohr trug, welch letzteres es ermöglichte, den Apparat mit trockenem, sauerstoffreiem Stickstoff zu füllen. Die Filtration wurde stets unter Stickstoff vorgenommen. Das überschüssige Quecksilber wurde auf diese Weise entfernt, während ein ziemlich festes Kristallgemenge auf dem Filter zurückblieb. Ließ man nun durch den mit Hahn versehenen Einführungstrichter etwas reines Quecksilber zu diesem Gemenge treten, so löste sich zwar ein kleiner Teil des Amalgams im Quecksilber, das jedoch im Ablaufen die winzigen Partikelchen der Verunreinigung wohl infolge der großen Oberflächenspannung des Quecksilbers mitriß, so daß ein Amalgam von wesentlich höherem Reinheitsgrad zurückblieb.

Dieses ziemlich hochprozentige Kaliumamalgam wurde, da es sich an der Luft leicht oxydiert, nach Abstellen der Saugpumpe mit reinem Quecksilber auf dem Filter bedeckt und — auf diese Weise vor dem Zutritt der Luft geschützt — aus der Stickstoffatmosphäre entfernt und zur Aufbewahrung in einen mit Stickstoff gefüllten Exsiccator gebracht.

Die Versuche mit dem auf diese Weise gewonnenen Amalgam wurden in der von H. H. Schlubach und F. Ballauf[6] angegebenen „Verdrängungsapparatur" vorgenommen. Es sei hier nur kurz darauf hingewiesen, daß dieser Apparat aus zwei vertikal angeordneten Reaktionsräumen besteht, zwischen denen eine Filterplatte angebracht werden kann. Der Abfluß des oberen Gefäßes kann durch einen Stempelschliff geöffnet oder geschlossen werden.

In den oberen, mit Stickstoff gefüllten Raum dieses Apparates wurde nun das nach der Herstellung verdünnte Amalgam gebracht und zwar in drei Einwägungen, wobei ein Teil der in das Wägegläschen zunächst eingewogenen Menge nach gründlichem Durchschütteln wieder entnommen und titriert wurde.

Die Werte des quantitativen Versuchs seien hier wiedergegeben:

Gewicht des Wägegläschens	A	B	C
mit der gesamten Amalgammenge	51,3646 g	58,7405 g	58,7850 g
nach Entnahme der Probe	45,1422 g	50,5490 g	53,0358 g
Menge der Titrationsprobe	6,2224 g	8,1915 g	5,7492 g

[6] H. H. Schlubach, B. 54, 2818, Fig. 1 (1921).

Nun wurde zu sämtlichen Titrationsproben je 11,4 cm^3 n/10 Salzsäure zugefügt und nach der Angabe[7] Th. W. Richards so lange geschüttelt, bis das Quecksilber viele kleine Tröpfchen bildete, die sich nur langsam mit der Hauptmenge wieder vereinten, ein Zeichen, daß das Alkali vollkommen extrahiert war. Nun wurde mit n/10 Natronlauge zurücktitriert, dabei verbrauchte:

A. 7,51 cm^3, B. 5,88 cm^3, C. 7,82 cm^3 n/10 NaOH.

Demnach enthält A. 0,2444 %, B. 0,2635 %, C. 0,2609 % Kalium.

In den oberen Reaktionsraum des Apparates wurden zur Umsetzung gebracht von

A. 32,7738 g, B. 29,8218 g, C. 32,3086 g Amalgam.

Dies entspricht bei

A. 0,0801 g, B. 0,0785 g, C. 0,0843 g Kalium.

Insgesamt wurden also eingewogen

94,9042 g Amalgam mit 0,2429 g Kalium.

was einem Gehalt von 1,31 Atomprozenten Kalium entspricht.

Hierauf wurde das Amalgam zum Erstarren gebracht, trockenes Ammoniak darauf kondensiert und nach Verflüssigung einer genügenden Menge wurde Tetramethylammoniumjodid, das sich schon innerhalb der Apparatur in einem drehbaren Horn befand, in das Lösungsmittel und durch Umschwingen des Apparates zu völliger Lösung gebracht. Erst nachdem sich die gesamte Salzmenge (ca. 2 g) gelöst hatte, wurde die Temperatur so weit gesteigert, daß das Amalgam sich verflüssigte. Das System wurde nun — unter gelegentlichem Umschwenken und Durchmischen des Amalgams mittels einer geeigneten Rührvorrichtung — 20 Stunden bei einer Temperatur oberhalb des Erstarrungspunktes des Amalgams sich selbst überlassen. Nun wurde der Stempelschliff gelüftet, so daß die über dem Amalgam stehende Lösung durch das Filter in den unteren Reaktionsraum ablaufen konnte. Das Amalgam blieb auf der Filterplatte liegen, eine kleine Menge Quecksilber nur gelangte infolge des Unterdrucks auch in den unteren Reaktionsraum.

---

[7] Am. Soc. 44, I, 605 (1922).

Nun wurde das Ammoniak zur Verdampfung gebracht und hierauf der Inhalt des unteren Gefäßes mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und quantitativ ausgespült. Das in der vom Quecksilber quantitativ abfiltrierten Lösung enthaltene Kalium wurde als Sulfat bestimmt, während das sorgfältig getrocknete Quecksilber gewogen wurde.

Im unteren Gefäß fand sich also:

Kaliumsulfat 0,0177 g, dieser Menge entsprechen 0,0079 g Kalium, sowie Quecksilber 11,1534 g, der Konzentration des Amalgams nach müßte diese Menge 0,0285 g Kalium enthalten.

Es zeigt sich also, daß, falls eine Einwirkung des Amalgams auf die Lösung des Tetramethylammoniumjodids in flüssigem Ammoniak überhaupt stattfindet, dieselbe nur in ganz minimalem Maße erfolgt. Ob das im unteren Reaktionsraum gefundene Kalium durch eine solche Umsetzung in die Lösung gelangt war oder durch die am Schlusse zugesetzte Schwefelsäure aus dem in den unteren Reaktionsraum gelangten Quecksilber extrahiert worden war, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, doch muß erwähnt werden, daß das auf der Filterplatte zurückgehaltene Amalgam beim Erwärmen die für Ammoniumamalgame typische Erscheinung des Aufblähens und der Gasentwicklung nicht im kleinsten Maße zeigte.

Nachdem der Versuch durch Umsetzung eines Alkaliamalgams mit einer Tetramethylammoniumsalzlösung zu einem Amalgam des letzteren zu gelangen, so wenig befriedigend verlaufen war, wurde versucht, das Tetramethylammoniumamalgam durch Elektrolyse eines entsprechenden Salzes in flüssigem Ammoniak zu erhalten, ein Verfahren, das allerdings nur geringe Aussicht bot zu einem Amalgam von bekanntem Prozentgehalt zu gelangen.

In der Tat mußte stets mit großen Stromüberschüssen gearbeitet werden, so daß eine Errechnung der Zusammensetzung des Amalgams auf diese Weise nicht möglich war. Die Vorversuche zur Darstellung von Tetramethylammoniumamalgam durch Elektrolyse der Salze in flüssigem Ammoniak verliefen — abgesehen von der Stromausbeute — durchaus befriedigend, vor allem zeigte sich hier wie in allen weiteren Versuchen, daß das flüssige Ammoniak in keiner Weise auf das Amalgam einwirkt, ein wesentlicher Vorzug gegen das Verfahren von H. N.

Mc. Coy und F. L. West, die absoluten Äthylalkohol als Lösungsmittel verwandten, dabei aber selbst bei -34^0 eine wesentliche Einwirkung auf das Amalgam beobachten mußten.

So gelang es nicht nur ein schön kristallines Amalgam des Tetramethylammoniums zu erhalten, sondern auch das kristalline, bisher noch nicht beschriebene Amalgam des Tetraäthylammoniums darzustellen, die sich beide in überschüssigem Quecksilber anscheinend lösen und unter flüssigem Ammoniak durchaus beständig sind. Das Tetraäthylammoniumamalgam scheint erst bei etwas höherer Temperatur als das des Tetramethylammoniums zu zerfallen.

Bei den quantitativen Versuchen jedoch ergaben sich manche Schwierigkeiten apparativer sowohl als auch experimenteller Natur, welch letztere es nicht gestatteten, sämtliche Zerfallsprodukte des Tetramethylammoniumamalgams quantitativ zu erfassen. Es ließ sich nämlich nicht vermeiden, daß sich stets — durch Einwirkung des Anions auf das Lösungsmittel — eine unbestimmbare Menge Ammoniumsalz bildete, die dann an der Elektrolyse teilnahm und zur Bildung von Ammoniumamalgam führte. Ein Teil des Ammoniumamalgams zerfiel dann gleichzeitig mit dem Tetramethylammoniumamalgam und bewirkte, daß ein Teil der freien Methylgruppen reduziert wurde. Auch traten Amine auf, deren Siedepunkt scheinbar höher als der des Trimethylamins liegt.

Es erscheint zweckmäßig, die Beschreibung der Apparatur und des verwandten Materials mit der Schilderung der Versuche zu verknüpfen, um eine jeweilige Wiederholung der Bedingungen zu vermeiden.

Das Ammoniak wurde einer kleinen Handbombe, in der sich zur Trocknung desselben einige Stückchen Natrium befanden,[8] entnommen. An die Handbombe war ein mit einem Manometer versehenes Glasgefäß, das dem von H. H. Schlubach und F. Ballauf[9] zur Trocknung des Ammoniaks verwandten entsprach, angeschlossen. Es diente als Rücksauggefäß, indem es mit der Elektrolysenzelle durch ein Rohr, das durch einen Hahn gesperrt werden konnte und einige Millimeter über dem als Kathode dienenden Quecksilber endete, verbunden war; durch

---

[8] B. 53, 1690 (1920).

[9] B. 54, 2818, Fig. 1, (1921).

Abkühlen des Rücksauggefäßes war ein Unterdruck zu erzielen, der es ermöglichte, nach Beendigung der Elektrolyse durch Öffnen des am Verbindungsrohre angebrachten Hahnes fast das ganze über dem gebildeten Amalgam befindliche Ammoniak in das Rücksauggefäß zu bringen. Durch diese Anordnung war es nicht nur möglich, im Gange des Versuchs wesentlich an Zeit zu sparen, da die zur Elektrolyse verwandte große Ammoniakmenge nach Schließen des Hahnes ohne den weiteren Verlauf der Untersuchung zu stören durch ein mit dem Rücksauggefäß verbundenes Manometer und eine Quecksilber-Vorlage in eine Lösung verdünnter Schwefelsäure entweichen konnte; vor allem aber wurden auf diese Weise kleine, im Ammoniak etwa gelöste Mengen unveränderten Ausgangsmaterials oder durch die Elektrolyse etwa gebildeten Ammonsalzes entfernt, so daß sie auf den Zerfall des Amalgams oder die Produkte desselben ohne Einfluß blieben.

Die Elektrolysenzelle bildete eine der größten apparativen Schwierigkeiten, indem es nicht gelang, ein den Anforderungen entsprechendes, mit Schliffen versehenes Exemplar, das den Schwankungen der Temperatur widerstanden hätte, zu erhalten. Zuletzt wurde ein einfaches Glasgefäß mit gewölbtem Boden, das durch einen dreifach durchbohrten, mit Vaseline eingedichteten Gummistopfen verschlossen war, angewandt. Durch zwei der Bohrungen wurden die Elektroden, durch die größte mittlere Bohrung jedoch ein ziemlich weites, kurzes Rohr eingeführt. In diesem weiten Rohr steckte durch ein Stück Saugschlauch mit Vaseline eingedichtet, das über dem Quecksilber endende, zum Rücksauggefäß führende Rohr. Das weitere Rohr war jedoch durch eine Abzweigung mit der Stockschen Apparatur sowohl, als auch mit einem Manometer mit Vorlage verbunden, so daß das während der Elektrolyse verdampfende Ammoniak durch das Manometer in verdünnte Schwefelsäure entweichen konnte, während die beim Zerfall des Amalgams entstehenden Gase in die Stocksche Apparatur überführt werden konnten.

Die Kathode, ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platinstift, tauchte in reines, sorgfältig getrocknetes Quecksilber; es wurden meist 400 g Quecksilber angewandt. Die Wahl der Anode bildete eine weitere Schwierigkeit, da die Anionen in einer Weise zur Entladung gebracht werden mußten, die eine Einwirkung auf das Lösungsmittel unmöglich

machte. Die Bestrebungen in dieser Richtung führten — wie schon erwähnt — zu keinem befriedigenden Resultat.

Da das bei Anwendung von Tetramethylammoniumchlorid oder -jodid an der Anode entladene Halogen auf das flüssige Ammoniak unter Bildung von Halogenstickstoff und Ammoniumhalogenid einwirkt,[10] wurde versucht, durch Eintauchen des Platinstifts in Silberstaub, das von einem Tonzylinder umgeben war, das Halogen als Halogensilber zu binden, wie ja auch H. N. Mc. Coy und W. C. Moore[11] bei der Elektrolyse von Tetramethylammoniumchlorid in absolutem Alkohol bei 0° eine versilberte Platinanode angewandt hatten. Ein Vorversuch ergab jedoch kein befriedigendes Resultat, da nicht nur die Leitfähigkeit des Systems sehr rasch abnahm, das Silberjodid eine beträchtliche Löslichkeit in flüssigem Ammoniak zeigte — was mit der Beobachtung von Franklin und Kraus übereinstimmt — und außerdem von der Anode schwarze Schlieren entwickelt wurden, die sich auf dem Amalgam niederschlugen, sondern auch die Bildung von Jodstickstoff, das bei der Erwärmung der Zelle mit leichtem Knall zerfiel, anzeigte, daß eine direkte Einwirkung des entladenen Anions auf das Lösungsmittel erfolgt war.

Es wurden, da Chlorzink in flüssigem Ammoniak unlöslich ist,[12] weitere Vorversuche mit einer Zinkstange als Anode vorgenommen. Zwar wurde beobachtet, daß sich von der Anode ziemlich grobe, graue Partikelchen lösten, die auf das Amalgam niedersanken, doch gelang es auf diese Weise ein sehr schönes Amalgam des Tetramethylammoniums darzustellen. Arbeitete man bei einer Temperatur dicht unterhalb des Siedepunktes des Ammoniaks, so war von der Amalgambildung zunächst nichts zu bemerken; nachdem sich das gebildete Amalgam jedoch an der Quecksilberoberfläche angereichert hatte, wuchsen schöne Kristallbäumchen von 2 bis 3 mm Höhe aus dem Amalgam empor. Senkte man die Temperatur, so daß das Quecksilber erstarrte, so trat die für freie Alkalimetalle ebenso wie für freies Tetramethylammonium in flüssigem

---

[10] H. Moissan C. r. 133, 713 (1901); H. H. Schlubach B. 53, 1692 (1920).

[11] l. c.

[12] J. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel S. 234 (Berlin 1905).

Ammoniak charakteristische Blaufärbung auf. Auf diese Weise gelang es auch, das Amalgam des Tetraäthylammoniums darzustellen.

Nachdem diese Vorversuche ein erfolgversprechendes Bild ergeben hatten, wurde zu quantitativen Versuchen mit Tetramethylammoniumchlorid als Elektrolyten übergegangen, wobei die als Anode dienende Zinkstange zur Hälfte etwa in einer kleinen Tonzelle stand, die die sich ablösenden Chlorzinkpartikelchen aufnehmen sollte. Es ergab sich jedoch, daß auch diese Anordnung nicht ganz zweckentsprechend war, da ein Teil des entladenen Chlors auf das Ammoniak unter Bildung von Ammonchlorid einwirkte — ein Vorgang, der sich durch die Bildung von Ammoniumamalgam zu erkennen gab — und auch ein beträchtlicher Teil des Chlorzinks als Kolloid die Lösung erfüllte und langsam auf das Amalgam herabsank. Andererseits war es — um den inneren Widerstand nicht zu sehr zu steigern — nicht möglich, die ganze Zinkstange mit einem Tonzylinder zu umgeben.

Die sich ergebenden, aus den oben dargelegten Gründen unbefriedigenden Resultate zwangen die Versuche weiter zu modifizieren. A. W. Browne[13] hatte nicht nur gefunden, daß das Ammoniumazid in flüssigem Ammoniak außerordentlich leicht löslich ist, sondern auch, daß bei Anwendung einer Graphitanode (und Platinkathode) das Verhältnis der bei der Elektrolyse des Ammoniumazids in flüssigem Ammoniak entwickelten Gasmengen von Wasserstoff und Stickstoff genau der stöchiometrischen Zusammensetzung des Salzes entspricht.[14] Es wurde daher nach der Vorschrift von F. V. Friedländer[15] dargestelltes Ammoniumazid als Elektrolyt und Elektrodenkohle, Ceylongraphit und Achesongraphit als Anode verwandt. Doch auch hierdurch konnte die sekundäre Bildung von Ammoniumamalgam nicht vermieden werden, wenn dieselbe auch bei Anwendung möglichst großer Stromdichten an der möglichst klein gewählten Anodenoberfläche etwas weniger in Erscheinung trat. So konnte die Stromausbeute vom ersten Versuch, bei dem mit einer Zinkstange ohne Tonzylinder und Tetramethylammoniumchlorid gearbeitet und durchaus nicht bis zu Ende elektrolysiert wurde,

[13] A. W. Browne und A. E. Houlehan Am. Soc. 35, 649 (1913).

[14] A. W. Browne und M. E. Holmes Am. Soc. 35, 672 (1913).

[15] Am. Soc. 40, 1945 (1920).

mit weit weniger als 40 % bis zu den beiden letzten Versuchen, bei denen mit Ceylon-, resp. Achesongraphitelektroden und dem Azid ganz wesentlich weitgehender elektrolysiert wurde, auf 53, resp. 66 % gesteigert werden.

Erwähnt sei noch, daß das angewandte Salz bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde und in einem entweder an der Anode befestigten oder frei auf dem Quecksilber schwimmenden Glasschälchen in die Apparatur gebracht wurde. Meist wurden ca. 0,8 g verwandt.

Nachdem die gesamte Apparatur längere Zeit mit der Hochvakuumpumpe evakuiert und gleichzeitig zur Vertreibung aller Feuchtigkeit mit einer leuchtenden Flamme oder einem sehr warmen Föhnluftstrome mehrmals erwärmt worden war, und sich außerdem während mehrerer Stunden — meist eine Nacht hindurch — als dicht erwiesen hatte, wurde in der Elektrolysenzelle Ammoniak aus der Handbombe kondensiert. Dadurch, daß das zugleich als Einleitungsrohr dienende, über dem Quecksilber endende Verbindungsrohr zum Rücksauggefäß nach kurzer Zeit schon in das verflüssigte Ammoniak eintauchte, wurde durch den ständigen Gasstrom die Lösung fortwährend durchgerührt, so daß das Salz sich meist rasch weitgehend löste. Der Rest löste sich meist bald nach Beginn der Elektrolyse. War genügend Ammoniak kondensiert, so wurde der Hahn zwischen Elektrolysenzelle und Rücksauggefäß — nach Schließen der Handbombe — geschlossen und mit der Elektrolyse begonnen. Die Temperatur wurde während derselben meist knapp unterhalb des Siedepunktes des Ammoniaks gehalten, da ein Erstarren des Quecksilbers die Amalgambildung vereitelt hätte. Infolge der Jouleschen Wärme geriet das Ammoniak an der Anode manchmal ins Sieden, doch konnte sich der Überdruck durch Abblasen des gasförmigen Ammoniaks durch das angeschlossene Manometer stets ausgleichen. Die Stromstärke des der Lichtleitung entnommenen Stroms wurde durch Zwischenschalten eines Flüssigkeitswiderstandes in gewünschtem Maße vermindert und mit einem Milliampermeter gemessen. Bei Beginn der Elektrolyse betrug die Stromstärke zwischen 0,075 und 0,1 Amp., am Ende derselben bei dem schon zitierten Versuch mit der Zinkanode 0,08 Amp., bei den beiden letzten mit Ceylon-, resp. Achesongraphitanode 0,01 Amp. und weniger.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der weitaus größte Teil des flüssigen Ammoniaks in der geschilderten Weise in das Rücksauggefäß überführt und dort der Verdampfung überlassen. Der Rest wurde mit der Hochvakuumpumpe abgesaugt, während das Amalgam gefroren gehalten wurde.

War der letzte Rest Ammoniak entfernt, was am Fortbestehen des Vakuums nach Abstellen der Pumpe und bei langsamem Erwärmen der Elektrolysenzelle bis zum Schmelzpunkt des Amalgams leicht zu erkennen war, so wurde das Amalgam dem Zerfall überlassen. Bei allen Versuchen wurde hierbei qualitativ übereinstimmend beobachtet, daß der Zerfall des Amalgams gleich beim Schmelzpunkt desselben mit ziemlicher Intensität einsetzt, die dann bei weiterem Erwärmen langsam abnimmt; zwischen $\pm 0^0$ und $+10^0$ liegt ein Minimum in der Zerfallsgeschwindigkeit, worauf der Zerfall wieder heftiger wird, indem das Amalgam sich — wie schon beim Ammoniumamalgam beschrieben[16] — zunächst aufbläht und ein Vielfaches (ca. 15-faches) seines ursprünglichen Volumens erreicht, um dann zwischen 25^0 und 30^0 jäh große Gasmengen zu entlassen und rasch zusammenzusinken. Da diese Beobachtung bei mehreren Versuchen wiederholt gemacht wurde und sich gleichzeitig die Anwesenheit von Ammoniak unter den basischen Zerfallsprodukten bei der Gasanalyse ergab, wurden die zwischen -33^0 und $\pm 0^0$ entweichenden Gase gesondert durch Dampfdruckmessungen qualitativ analysiert, wobei nur Wasserstoff und Ammoniak gefunden wurde, ein Zeichen nicht nur, daß bei der Elektrolyse auch Ammoniumamalgam gebildet worden war, sondern auch daß innerhalb dieses Temperaturintervalls Tetramethylammoniumamalgam nicht zerfällt.

Nach H. Moissan beginnt der Zerfall des Ammoniumamalgams bei -30^0, wird aber erst bei $+15^0$ unter 20—25-facher Volumvermehrung lebhaft, während nach H. Davy jedoch der Zerfall bei -29^0 ebenso schnell wie bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen soll.[17]

In der Hoffnung, den Zerfall des Ammoniumamalgams von dem des Tetramethylammoniums abtrennen zu können, wurde das Amalgam er-

---

[16] H. Moissan l. c.

[17] Vgl. Gmelin-Kraut Bd. V, 2, S. 530 (7. Aufl.).

wärmt und bei einer Temperatur zwischen -25^0 und $+10^0$ längere Zeit — bis zu mehreren Stunden — mit der Hochvakuumpumpe behandelt. Zweifellos wurde hierbei ein großer Teil des Ammoniumamalgams zerstört, doch war eine quantitative Zersetzung desselben auf diese Weise nicht möglich; es verblieb vielmehr stets eine so große Menge Ammonium im Quecksilber, daß das beim Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams theoretisch zu erwartende Verhältnis der Gase

$$4(CH_3)_4NHg_x = 4(CH_3)_3N + 2CH_4 + C_2H_4 + xHg$$

stets weitgehend zugunsten des Methans unter nur geringer Bildung von Äthylen dadurch verschoben wurde, daß das primär entstehende freie Radikal Methyl durch den bei dem Zerfall des Ammoniumamalgams entstehenden Wasserstoff reduziert wurde.

Bevor der Gang der Gasanalyse behandelt wird, sei die Anordnung der Stockschen Apparatur kurz erläutert. Das Gasableitungsrohr der Elektrolysenzelle war — wie schon oben erwähnt — unter Zwischenschaltung eines Hahnes mit der Stockschen Apparatur, andererseits auch unter Zwischenschaltung eines Hahnes mit einem Manometer, durch das das Ammoniak eventuell entweichen konnte, verbunden. Nach restloser Beseitigung des Ammoniaks wurde dieser Hahn stets geschlossen. Auf die Elektrolysenzelle folgten in der Stockschen Apparatur zwei, durch Hähne von einander abzuschließende U-Rohre, die beide zur Vermeidung etwaigen Überdrucks mit einem Manometer versehen waren. An das zweite U-Rohr schloß sich ein Tensionsproberöhrchen sowie ein weitrohriges Manometer an, das durch Vergleich mit einem daneben angebrachten, gleichartigen Barometer ein genaues Ablesen des Druckes in der Apparatur mit Hilfe einer mm-Skala gestattete. An dieser Stelle war auch — durch einen Hahn mit weiter Bohrung absperrbar — die Quecksilberdampfstrahl-Hochvakuumpumpe mit der Apparatur verbunden. Auf diesen Komplex zur Dampfdruckmessung folgte — wieder durch Hahn absperrbar — ein weiteres U-Rohr, das — unter Zwischenschaltung eines Hahnes — mit einer Antropoff-Pumpe[18] verbunden war. Die am Ende nach oben gebogene

[18] Chem.-Ztg. 34, 979 (1910).

Kapillare derselben endete in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäße derart, daß alle daraus hervortretenden Gase in einer mit Quecksilber gefüllten Bürette aufgefangen wurden. Die Konstruktion derselben geht aus der beigegebenen Zeichnung hervor. Die bei S durch einen starkwandigen Gummischlauch angeschlossene Quecksilberbirne kann — wenn durch Schließen des großen Hahnes ein Kommunizieren mit dem Quecksilberbad verhindert wird — auf das Niveau des Quecksilberspiegels in der Bürette gehoben werden. Auf diese Weise kann das Volumen des aufgefangenen Gases unter Atmosphärendruck gemessen werden. Der an der Spitze der Bürette befindliche Schliff ermöglicht es, diese mit Hilfe eines Gegenschliffes an die Apparatur anzuschieben. Auf diese Weise ist es möglich, schon abgepumpte und gemessene Gase wieder in die Apparatur zurückzubringen. Bei unserer Apparatur war der Gegenschliff mit kurzem Rohr mit Hahn neben dem Tensionsmeßröhrchen angebracht.

War nun also das Ammoniumamalgam durch mehrstündiges Behandeln mit der Hochvakuumpumpe weitgehend zerstört — es fand dann keine wesentliche Gasentwicklung aus dem Amalgam mehr statt und die Oberfläche desselben war blank — so wurde die Elektrolysenzelle langsam weiter erwärmt, wobei das Amalgam in der schon geschilderten Weise zerfiel.

Die Gasanalyse wurde nun folgendermaßen vorgenommen. Der Raum der Elektrolysenzelle sowie der Stockschen Apparatur bis zum dritten U-Rohr genügte stets, um die aus dem Amalgam entwickelte Gasmenge aufzunehmen. Nun wurde das zweite U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt, so daß sich alle Gase, mit Ausnahme des Methans, quantitativ in demselben verdichteten. Um die letzten Reste Trimethylamin aus der Elektrolysenzelle möglichst weitgehend zu entfernen, wurde dieselbe im Wasserbade auf $+50^0$ erwärmt; trotzdem war beim Öffnen derselben am Ende des Versuchs stets ein deutlicher Trimethylamingeruch wahrnehmbar .

Zeigte das Hauptmanometer nur mehr den der Temperatur der flüssigen Luft entsprechenden Methandampfdruck, so wurde mit dem Abpumpen des Methans mittels der Antropoff-Pumpe begonnen und so lange fortgesetzt, bis das Manometer keinen Druck mehr zeigte. Um das Mitgerissenwerden kleinster Mengen Äthylen, dessen Dampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Luft ja gleich Null ist, ganz unmöglich zu machen, wurde das vor der Pumpe befindliche, dritte U-Rohr mit flüssiger Luft, durch die ein Wasserstoffstrom geleitet wurde, auf ca. -200^0 gekühlt. Das abgepumpte Methan wurde in der Bürette aufgefangen und seine Menge bestimmt. Die in der Stockschen Apparatur befindlichen Substanzen wurden hierauf im zweiten U-Rohr kondensiert gehalten, die Elektrolysenzelle durch Schließen des Hahnes abgetrennt und die Bürette in dem neben dem Tensionsröhrchen angebrachten Schliff eingeschoben. Die in dem Raume zwischen dem oberen Hahn der Bürette und dem die Stocksche Apparatur hier abschließenden Hahn befindliche Luft wurde — nachdem der Hahn zwischen dem zweiten U-Rohr und dem Tensionsmessungskomplex geschlossen worden war — mit der Hochvakuumpumpe entfernt. Hierauf wurde das Methan im Tensionsproberöhrchen kondensiert und sein Dampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen. Da dieselbe nicht konstant ist, diente zum Vergleich ein nach den Angaben Stocks gefertigtes Methanthermometer.[19] Abgesehen von einem Versuch, bei dem Luft in die Apparatur eingedrungen war, stimmten die gefundenen Dampfdrucke mit denen des Methanthermometers stets gut überein und zeigten, daß kein Wasserstoff zugegen und das bereits quantitativ bestimmte Gas auch qualitativ rein und identisch war.

Die auf folgender Seite wiedergegebenen Werte zeigen, von welch hohem Reinheitsgrad Methan war. Bei den Versuchen IV und V war das Methanthermometer nicht gebrauchsfähig, bei Versuch VI war Luft während des Abpumpens durch einen undichten Hahn eingedrungen und wurden 61,65 cm^3 Methan + Luft abgepumpt und die Methanmenge gasanalytisch bestimmt. Das quantitativ bestimmte und qualitativ identifizierte Methan wurde mit der Hochvakuumpumpe entfernt.

---

[19] A. Stock, F. Henning, E. Kuß B. 54, 1119 (1921).

Versuch	Gasmenge	Druck am Tensionsmanometer	Druck am Methanthermometer
	ccm	mm	mm
Ia	65,43	80	78
		79	78,5
Ib	12,36	79	78
		78	78
I	77,79		
II	26,73	73	72
		73	73
		71	72
III	50,95	68	67
		63	62
		48	48,5

		Druck am Tensionsmanometer	bei Temperatur	Druck[20] Theor.
VI	20,50	46	— 187°	46,2 mm
V	20,71	47	— 188°	40 „
IV	44,1562	durch Verbrennung bestimmt.		

Nun wurde das erste U-Rohr zunächst mit flüssiger Luft gekühlt, bis alle Substanzen in demselben kondensiert waren, und hierauf in einem mit Kohlensäure und flüssiger Luft gekühlten Alkoholbad auf einer Temperatur zwischen —120° und —130° gehalten, während das zweite U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis der Dampfdruck des Rückstandes, der gelegentlich immer wieder in das Tensionsproberöhrchen gebracht wurde — während das Kondensat im dritten U-Rohr gesammelt wurde — am Hauptmanometer Null betrug. Nun wurde entweder das Kondensat in das Tensionsproberöhrchen gebracht und der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen eines Alkoholbades bestimmt und die gefundenen Werte mit den Angaben A. Stocks[21] verglichen und hierauf in die Bürette abgepumpt, oder es wurde — zumal wenn die Gasmenge nur klein

[20] Druck theorethisch nach A. Stock.

[21] B. 54, 1119 (1921).

war — sofort in die Bürette abgepumpt. Hierauf wurde meist — im letzteren Falle stets — das Gas aus der Bürette wieder in die Apparatur zurückgebracht und in einem kleinen Spezialreagensglas, das auch an dem zum Anschieben der Bürette dienenden Gegenschliff angebracht werden konnte, über Brom kondensiert und durch Bildung von Äthylenbromid identifiziert. Zwar gelang es nicht Äthylenbromid chemisch zu identifizieren, doch gab sich seine Bildung dadurch zu erkennen, daß bei einer Temperatur, bei der das Äthylen einen noch merklichen Dampfdruck zeigte, z. B. bei —120° Dampfdruck nach Stock 260,5 mm, derselbe nach der Behandlung mit Brom Null betrug. Nur im Falle des Versuchs VI verschwand das als Äthylen angesprochene Gas nicht vollkommen, der kleine verbliebene Rest ist wohl Luft, die ebenso wie während des Abpumpens des Methans in die Apparatur eingedrungen war. Erwähnt sei noch, daß beim Versuch I das Äthylen von den basischen Bestandteilen nicht durch Destilatlion sondern durch Absorption letzterer in Salzsäure getrennt wurde.

Aus den im folgenden wiedergegebenen Werten geht hervor, daß kein Äthan beim Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams entstanden ist; dasselbe hätte eine wesentliche Erhöhung des Dampfdrucks des Äthylens bewirkt. Andererseits hätte das Äthan, falls es zugegen gewesen wäre, in dieser Fraktion enthalten sein müssen, da es bei der Temperatur der flüssigen Luft den Dampfdruck Null besitzt, also nicht mit dem Methan abgepumpt worden sein kann.

Übersicht über die für Äthylen erhaltenen Werte:

Versuch	Volumen	
I	2,98 ccm	Identifizierung durch quantitative Adsorption mit Brom.
II	Wegen Eindringen von Luft nach der Bestimmung des Methans wurde die Äthylenmenge nicht bestimmt.	
III	7,85 ccm	bei — 129° betrug der Druck 128 mm (theor. 127,8 mm)
		bei — 140° betrug der Druck 45 mm (theor. 45,6 mm)
		Die gesamte Menge wurde von Br_2 absorbiert.

Versuch	Volumen	
IV	6,77 ccm	quantitativ von Brom absorbiert.
V	Volumenbestimmung weg. Bruch d. Apparatur unmöglich	bei — 133° betrug der Druck 85 mm (theor. 89,6 mm)
		bei — 131° betrug der Druck 104 mm (theor. 107,3 mm)
VI	5,55 ccm	Äthylen + Luft mit Br_2 behandelt.
	4,25 ccm	Äthylen wurden absorbiert.

Die Übereinstimmung der gemessenen Dampfdrucke mit den von Stock angegebenen ist eine durchaus befriedigende, wenn man bedenkt, daß das benutzte Alkoholkühlbad bei dieser Temperatur schon ganz zähflüssig ist und daß die Temperatur — mit einem reichsamtlich geeichten Pentanthermometer gemessen — nur durch geschicktes Handhaben zuverlässig abzulesen war.

Nachfolgend nun eine Übersicht über das Verhältnis der gebildeten Gasmengen:

Versuch	Gasmengen Methan : Äthylen	Dauer der Behandlung mit Hochvakuumpumpe	Anodenmaterial
I	77,79 : 2,98	0	Zinkstange
III	50,95 : 7,85	3 Std. bei — 25°	Achesongr.
IV	20,50 : 6,77	3 Std. bei — 10° über Nacht bei 0° im Vakuum	Retortengraphit
VI	44,15 : 4,25	0	Zinkstange in Tonzelle

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das theoretisch erforderte Verhältnis 2 : 1 nie erreicht wurde, vielmehr stets weitgehend zugunsten des Methans verschoben war. Daß diese Verschiebung auf der Bildung von Ammoniumamalgam beruht, geht daraus hervor, daß bei jenen Versuchen, bei denen die Stromausbeute eine bessere war und das gebildete Ammoniumamalgam durch Behandeln mit der Hochvakuumpumpe weitgehend zerstört worden war, die Annäherung an das geforderte Verhältnis weit besser ist.

Nachdem nun Methan und Äthylen qualitativ und quantitativ bestimmt worden waren, verblieb noch ein basischer Rest in der Apparatur, der quantitativ in Salzsäure absorbiert werden konnte. Die Natur dieses basischen Bestandteiles der Zerfallsprodukte konnte nicht völlig befriedigend ermittelt werden, vor allem stellten sich einer quantitativen Bestimmung fundamentale Schwierigkeiten entgegen.

Es gelang zwar bei jenen Versuchen, bei welchen das Ammoniumamalgam vor der Zersetzung des Tetramethylammoniumamalgams nicht zerstört worden war, Ammoniak durch Destillation bei einer Temperatur von —105° in reinem Zustand und — bei genügend langer Destillation — in größeren Mengen abzutrennen; doch zeigte der Rückstand dieser Destillation — ebenso wie die basischen Produkte anderer Versuche — einen Dampfdruck, der bei allen Temperaturen wesentlich geringer war als der entsprechende des Trimethylamins.

Durch Destillation konnten diese Gemische wohl in Fraktionen größeren und kleineren Dampfdrucks zerlegt werden, doch gelang es weder einheitliche Fraktionen zu kondensieren, noch als Rückstand reines Trimethylamin zu erhalten. Die bei den einzelnen Destillationen sich ergebenden Dampfdrucke waren jeweils verschieden und nicht reproduzierbar, zeigten jedoch darin Übereinstimmung, daß der Dampfdruck der letzten, nicht mehr fraktionierbaren Rückstände stets geringer war als der des Trimethylamins. Diese Siedepunktserhöhung zeigte sich auch, wenn man den basischen Rückstand in die Bürette pumpte; setzte man diese Gase durch Heben der Niveaukugel unter den außen herrschenden Atmosphärendruck, so kondensierten sich an der Wandung der Bürette kleine Tröpfchen, ein Vorgang, der auch in der Kapillare der Antropoff-Pumpe beobachtet werden konnte.

Eine gewisse Erklärung für diese zunächst unverständlich erscheinende Beobachtung konnte durch einen zuletzt rein qualitativ durchgeführten Versuch erbracht werden. Es wurde zu reinem Trimethylamin eine kleine Menge Ammoniak zugegeben, worauf eine deutliche Dampfdruckerniedrigung (bei 0° 20 mm) gegenüber dem reinen Trimethylamin eintrat. Es ergibt sich somit nicht nur, daß gasförmiges Ammoniak in Trimethylamin löslich ist — bei —33,5°, dem Siedepunkt des Ammoniaks, mischen sich die beiden Komponenten scheinbar in jedem Ver-

hältnis — sondern es zeigt sich auch, daß Trimethylamin und Ammoniak eine konstant siedende Lösung von minimalem Dampfdruck, d. h. einem Dampfdruck, der geringer ist, als derjenige der beiden Komponenten bei der entsprechenden Temperatur, bilden. Da solche konstant siedenden Gemische ihre Zusammensetzung ändern, wenn die äußeren Drucke geändert werden,[22] also mit dem bei der Fraktionierung herrschenden Druck variieren, ist es sehr wohl verständlich, daß bei den Fraktionierungen der Trimethylamin-Ammoniak-Gemische, bei denen bei verschiedenen Temperaturen, also auch Drucken, gearbeitet wurde, so wechselnde, aber stets im selben Sinne abweichende Resultate gefunden wurden.

Dem Einwurf, daß eine Beimengung von Feuchtigkeit an den beobachteten Dampfdruckwerten schuld sein könnte, — ein Gedanke, der sich zunächst aufdrängt — möchte ich mit dem Hinweis begegnen, daß die ganze Apparatur vor dem Versuche sorgfältig getrocknet worden war, daß ein großer Trockenturm zwischen Wasserstrahl- und Hochvakuumpumpe ein Zurückdiffundieren von Feuchtigkeit verhinderte und daß endlich Trimethylamin und Wasser sich so tiefgehend beeinflussen, daß bei Destillationen, die bei Temperaturen unterhalb -100^0 ausgeführt wurden, das Kondensat rein und das wässerige Trimethylamin im Rückstand sein müßte. Dies war aber nicht der Fall.

Denkbar wäre noch ‚daß das im Amalgam befindliche Ammonium von der intermediär freien Methylgruppe nicht nur zum Ammoniak, sondern weiter bis zum Methylamin dehydriert wird. Doch erscheint diese Vorstellung unwahrscheinlich und gezwungen. Die Verschiebung des theoretisch erwarteten Verhältnisses von Methan zu Äthylen zugunsten des Methans kann kaum durch eine direkte Einwirkung der Methylgruppe auf noch nicht zerfallenes Ammoniumamalgam erklärt werden, zumal da man sonst geringe Mengen Wasserstoff als Zerfallsprodukt von Ammoniumamalgam, das dieser rein zufälligen Einwirkung der Methylgruppe entgangen war, hätte finden müssen. Richtiger erscheint es, die Bildung des, die theoretisch erforderliche Menge übersteigenden Methans, dadurch zu erklären, daß der aus dem Ammoniumamalgam entstehende Wasserstoff die intermediär freie Methylgruppe reduziert.

[22] H. E. Roscoe und W. Dittmar A. 112, 327 (1859).
H. E. Roscoe A. 116, 203 (1860).

Zusammenfassung.

1. Durch Betrachtung verschiedener organischer Reaktionen, zu deren Formulierung bisher die Existenz intermediär freier Radikale herangezogen wurde, wird eine Entscheidung der Frage versucht, ob die Polymerisation eine Reaktion der freien, wasserstoffhaltigen Alkylradikale ist. Die meisten Reaktionen lassen eine solche Entscheidung jedoch nicht zu; es läßt sich mit Sicherheit nur feststellen, daß die Methylgruppe die größte Tendenz zur Polymerisation besitzt, ferner, daß in jenen Zersetzungsreaktionen, in denen jeweils nur ein einzelnes Radikal aus einem Molekül der Ausgangssubstanz entsteht, die Polymerisation gegenüber der Disproportionierung verschwindet.

2. Es konnte festgestellt werden, daß das bei dem — bei niederer Temperatur erfolgenden — Zerfall des Tetramethylammoniumamalgams frei auftretende Radikal Methyl sich nicht polymerisiert, sondern disproportioniert. Reaktionen, in denen eine Polymerisation erfolgt, können daher nicht mit Hilfe freier Radikale formuliert werden.

3. Während es nicht gelang, Tetramethylammoniumamalgam durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid in flüssigem Ammoniak zu gewinnen, gelang die Herstellung des Amalgams auf elektrolytischem Wege in demselben Medium. Auf dieselbe Weise konnte auch das bisher nicht bekannte Tetraäthylammoniumamalgam dargestellt werden.

4. Es gelang nicht, die infolge einer sekundären Reaktion eintretende Bildung von Ammoniumamalgam zu verhindern, Daher traten die Produkte der Disproportionierung nicht im theoretisch geforderten Verhältnisse auf; dasselbe wurde vielmehr weitgehend zugunsten des Methans verschoben.

5. Ammoniak ist in flüssigem Trimethylamin löslich und bildet mit demselben ein konstant siedendes Gemisch von minimalem Dampfdruck.

Über das Verhalten der Halogene unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen.

Inhaltsangabe.

	Seite
Theoretischer Teil.	49
A. Die Bedeutung unserer Kenntnis des Ozons und seiner Bildung für die physikalische und anorganische Chemie	49
B. Die Versuche, andere Gase durch die Einwirkung elektrischer Entladungen zu aktivieren	51
1. Die Versuche an Stickstoff	51
2. Die Versuche an Wasserstoff	52
3. Die Versuche an Chlor, sowie an Brom und Jod . . .	54
C. Unsere Versuche, eine Aktivierung der Halogene nachzuweisen .	61
1. auf chemischem Wege	61
2. durch Druckmessungen am Ozonisator	62
3. Versuch zur Darstellung eines von G. Gallo beobachteten explosiven Fluoroxyds	68
D. Anhang: Versuch einer Aktivierung des Schwefels durch Kathodenstrahlen	69
II. Experimenteller Teil:	71
A. Die Reagentien und die Stromquelle	71
B. Die Apparatur zur Druckmessung	72
C. Der Gang der Druckmessung	73
D. Die Eichung des Spezialmanometers.	75
III. Zusammenfassung.	77
IV. Zahlentabelle der ausgeführten Messungen	79

Das Bestreben der modernen Chemie, die Kenntnis des überlieferten, großen Tatsachenmaterials zu vertiefen und dasselbe unter den Gesichtspunkten physikalisch-chemischer Erkenntnis zu ordnen und zusammenzufassen, hat der anorganischen Chemie — sie gleichsam neu belebend — eine Reihe wichtiger Aufgaben zugewiesen. Wesentliche, auch für andere Gebiete fruchtbare Resultate hat dieses Arbeitsprogramm der anorganischen Chemie, das durch engste Zusammenarbeit mit der physikalischen Chemie charakterisiert ist, schon gezeitigt; so sei z. B. nur an die Bedeutung der präzisen Bestimmung des Atomgewichts der radioaktiven Isotopen für unsere Kenntnis des Atombaues, die Wichtigkeit der qualitativen und quantitativen Analyse kleinster Mengen für die organische und physiologische Chemie oder an den Fortschritt erinnert, den die Ausdehnung der Wernerschen Komplextheorie auf komplizierte organische Verbindungen bedeutet.

Ein Fall, der in seiner geschichtlichen Entwicklung allerdings nicht ausschließlich der modernen Chemie zugerechnet werden kann, sei — als im Rahmen der Arbeit liegend — kurz hervorgehoben. Das Ozon, die polymere Form des Sauerstoffs, hat, obwohl es schon 1840 entdeckt wurde,[1] die moderne Chemie in starkem Maße beschäftigt. So interessant die Entwicklung des Problems, in seinen einzelnen Phasen den jeweiligen Stand der Wissenschaft widerspiegelnd, vom historischen Standpunkt sein mag, — erst der Chemie der letzten zwanzig Jahre ist es gelungen, das Problem weitgehend zu klären. Der Wert dieser Untersuchungen beruht nicht so sehr in dem Umstande, daß die anorganische Forschung, immer wieder zu neuen, andersartigen Versuchen angeregt, in ihrer Arbeitsmethodik bereichert wurde, als vielmehr darin, daß unsere Kenntnis der Erscheinungsformen der Materie erweitert und das Verständnis wichtiger physikalisch-chemischer Vorgänge gefördert wurde.

Zu welch glücklichem Werkzeug das Ozon in der Hand von C. D. Harries zur Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen wurde,

[1] Chr. Fr. Schönbein, Pogg. 50, 616.

ist hinlänglich bekannt. Die Bereicherung, die die physikalische Chemie durch das Ozon und die Kenntnis seiner Bildung erfuhr, ist mannigfacher Art.

Die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung, der wichtigsten Darstellungsweise des Ozons, die in erster Linie durch E. Warburg eingehend und erfolgreich untersucht wurde, ist auf die Wirkung von Ätherwellen, die im leuchtenden Teil des Ozonisators auftreten, und sehr schnell bewegter Ladungen zurückzuführen.[2] Die Wirkung dieser beiden Agentien läßt sich nicht trennen; die Frage, welches der beiden die typische chemische Veränderung hervorruft, ist nicht zu entscheiden. Doch zeigen die Versuche E. Regeners,[3] der bei der Bestrahlung des Sauerstoffs mit kurzwelligen Strahlen ein Gleichgewicht von 2 bis 3% Ozon erreichen konnte, — wobei in gleicher Weise wie im Ozonisator höherprozentiges Ozon desozonisiert wurde — wie nahe verwandt die Wirkungsweise der stillen Entladung und photochemische Wirkungen sind.

Für die Entwicklung der Photochemie waren Untersuchungen über das Ozon und seine Bildung nicht nur wegen der Bestätigung des Grotthusschen Absorptionsgesetzes von Bedeutung, auch bei der experimentellen Prüfung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes leistete die Untersuchung des photochemischen Verhaltens des Sauerstoffs, resp. des Ozons[4] — eventuell bei Zufügen von Sensibilisatoren[5] — wichtige Dienste.

Schließlich wurde die Betrachtungsweise thermochemischer Gleichgewichte durch die Kritik gefördert, die der Meinung, daß das in Flammen entstehende Ozon sich darin im thermischen Gleichgewicht mit Sauerstoff befände, durch die Arbeit H. von Wartenbergs[6] zuteil wurde.

Endlich sei noch auf jene, die anorganische Chemie wesentlich bereichernden Arbeitsergebnisse[7] hingewiesen, die das Molekulargewicht des

---

[2] Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 6, 181 (1919).
[3] W. 6 (4) 20, 1033 (1906).
[4] E. Warburg Z. El. Ch. 26, 54 (1920).
[5] K. F. Bonhoeffer, Z. f. Physik 13, 94 (1923).
[6] Ph. Ch. 110, 285 (1924).
[7] G. M. Schwab, Ph. Ch. 110, 599 (1924).

Ozons sicherstellten und damit die Frage nach dem Vorhandensein eines weiteren Polymeren, des Oxozons, erledigten, durch die der Siede- und der Schmelzpunkt, die Dichte sowie die kritischen Daten des flüssigen Ozons zuverlässig festgelegt wurden.

Dieser kurze Überblick genügt, die Wichtigkeit, die vielseitige Bedeutung des ganzen Problems „Ozon" darzulegen. Es nimmt nicht Wunder, daß die Fruchtbarkeit dieser Untersuchungen über die Polymerisation und das Polymere des Sauerstoffs zu Versuchen reizte, andere Elemente in ähnlicher Weise zu behandeln und sie zu ähnlichem Verhalten anzuregen, sie in ähnliche, chemisch aktivere Formen zu überführen.[8]

Die ersten Versuche, in denen eine Aktivierung eines reinen, gasförmigen Elements nach dem Beispiel des Ozons angestrebt wurde, sind an den Halogenen vorgenommen worden. Diese Versuche und ihre wechselnden Ergebnisse jedoch sollen weiter unten besprochen werden. Von größerem Erfolg begleitet waren jene Versuche, die in neuerer Zeit an Stickstoff und Wasserstoff — zum Teil freilich unter weniger milden Bedingungen als im Ozonisator — angestellt worden sind.

R. J. Strutt[9] gelang es, Stickstoff unter dem Einflusse von Glimmströmen oder Funkenentladungen — also Entladungen zweiter und dritter Ordnung, wenn man nach E. Warburg die stille Entladung der Größenordnung des Leitwerts[10] entsprechend als Entladung erster Ordnung bezeichnet — in eine aktive, äußerst reaktionsbegierige Erscheinungsform zu überführen; hierbei ist ein Zusatz definierter kleinster Mengen verunreinigender Fremdgase unbedingt erforderlich.[11] R. J. Strutt nimmt an, daß dieser aktive, äußerst unbeständige Zustand des Stickstoffs darauf beruht, daß ein Teil der Stickstoffmoleküle in Atome aufgespalten wurde, die mit ziemlicher, von der Temperatur abhängiger Ge-

---

[8] Die Diskussion von Arbeiten, in denen aus rein spektrographischen oder thermischen Daten eine Spaltung von Molekülen in Atome festgestellt wurde, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit.

[9] Proc. Roy. Soc. A. 85, 219 (1911); A 88, 539 (1913); vgl. auch J. Stark Physik. Ztschr. 14, 497 (1913); A. König Z. El. Ch. 21, 267 (1915).

[10] Leitwert = Strom/Spannung.

[11] Proc. Roy. Soc. A 91, 303 (1915).

schwindigkeit rekombinieren, eine Annahme, die u. a. auch durch die Tatsache gestützt wird, daß der aktive Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensiert werden kann.[12] M. Trautz[13] kommt dagegen auf Grund theoretischer Betrachtungen der Umwandlungsgeschwindigkeit des atomaren in den gewöhnlichen molekularen Stickstoff zu dem Schluß, daß sich der atomare Stickstoff sofort mit unmeßbarer Geschwindigkeit mit unverändertem molekularen zu Tristickstoff — N_3 — verbindet, der, selbst sehr instabil, die chemisch in Erscheinung tretende aktive Form des Stickstoffs darstellt. Diese Auffassung wird jedoch nicht von allen geteilt.

Auch der Wasserstoff läßt sich aktivieren, wobei zwei Formen, eine mono- und eine triatomare, aufzutreten scheinen. Der von J. Langmuir[14] durch thermische Spaltung an heißen Wolframdrähten bei niederen Drucken erhaltene aktive Wasserstoff ist atomar. Derselbe wird an den Glaswänden — zumal bei Kühlung derselben mit flüssiger Luft — adsorbiert, verliert dabei jedoch seine Aktivität: werden die gekühlten Teile der Apparatur erwärmt, so wird gewöhnlicher Wasserstoff in Freiheit gesetzt, der sich bei erneuter Kühlung nicht wieder niederschlagen läßt. Der aktive Wasserstoff reagiert bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff und rotem Phosphor, löst sich in Platin, reduziert Wolframtrioxyd, Platinoxyd und „viele andere Substanzen", die in den Reaktionsraum eingebracht werden,[15] und erinnert in seinem Verhalten an den Wasserstoff „in statu nascendi", der Gegenstand so zahlreicher Untersuchungen war.

Angeregt durch eine Arbeit R. J. Woods, der das Auftreten atomaren Wasserstoffs bei Entladungen im Geißler-Rohr spektroskopisch feststellte, untersuchte K. F. Bonhoeffer[16] die chemischen Eigenschaften des so aktivierten Wasserstoffs und stellte Übereinstimmung mit dem Verhalten der von J. Langmuir erhaltenen Form fest. Während dieser im Geißler-Rohr zwar in großen Konzentrationen (zu mindestens

---

[12] Ebenda A 86, 56 (1911).
[13] Z. El. Ch. 25, 297 (1919).
[14] Z. El. Ch. 20, 498 (1914); Am. Soc. 34, 1310 (1912).
[15] Vgl. auch A. de Hemptinne C 1922 III, 213, 214.
[16] Ph. Ch. 113, 199 (1924).

20 Atomprozenten) darstellbare, aber in Bruchteilen von Sekunden wieder rekombinierende aktive Wasserstoff atomar ist, konnten G. L. Wendt und R. S. Landauer[17] — auch Y. Venkataramaiah[18] — Wasserstoff unter der Einwirkung von Entladungen erster Ordnung im Ozonisator bei höheren Drucken in eine chemisch-aktive Erscheinungsform überführen, der die Verfasser triatomare Struktur zuschreiben. Diese Struktur geht nicht nur aus der Kontraktion hervor, die der Wasserstoff unter dem Einfluß stiller Entladungen — auch von α-Strahlen — erfährt, sie kommt vielmehr auch darin zum Ausdruck, daß der Siedepunkt dieses aktiven Wasserstoffs — analog dem des Ozons — bei einer wesentlich höheren Temperatur liegt als der der gewöhnlichen molekularen Form; die Temperatur der flüssigen Luft genügt, denselben niederzuschlagen. Es gelang zwar G. L. Wendt und R. S. Landauer nicht, größere, sichtbare Mengen zu kondensieren, doch konnten sie zeigen, daß der wiederverdampfte Wasserstoff noch aktiv war.

G. L. Wendt und R. S. Landauer geben an, daß die günstigste Darstellungsbedingung im Ozonisator vorliege, doch wurden von ihnen, Y. Venkataramaiah und F. Paneth,[19] auch zahlreiche andere Darstellungsweisen erprobt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß jene thermischen Methoden, die heißes Platin oder Palladium zu Hilfe nehmen, auf einem Irrtum beruhen und unbrauchbar sind, da — wie A. Bach[20] zeigen konnte — Platin (auch Palladium) nicht nur von der Platinschmelze bezogen, Schwefel enthält, sondern auch aus der Laboratoriumsluft Schwefelverbindungen aufnimmt und beim Erhitzen mit Wasserstoff dieselben als Schwefelwasserstoff wieder abgibt. Nach Abgabe dieses Schwefels entsteht unter den Bedingungen F. Paneths kein Schwefelwasserstoff mehr (auch F. Paneth hatte eine Ermüdungserscheinung festgestellt).

---

[17] Am. Soc. 42, 930 (1920); ebenda 44, 510 (1922).

[18] Chem. N. 124, 323 (1922); Am. Soc. 45, 261 (1923).

[19] El. Ch. 30, 504 (1924).

[20] B. 58, 1388 (1925); vgl. auch M. Scanavy-Grigoriewa Z. a. Ch. 159, 55 (1927). Nachtrag bei der Korrektur: vgl. auch die Richtigstellung F. Paneths Z. El. Ch. 33, 102 (1927).

Es muß betont werden, daß — wie K. F. Bonhoeffer[21] darlegt — zwischen dem Ergebnis jener Arbeiten, die die polyatomare Struktur des aktiven Wasserstoffs sicherzustellen scheinen, und der auf spektroskopischen Beobachtungen basierenden Auffassung desselben als monoatomar, kein direkter Widerspruch besteht; ermöglicht doch der Unterschied des Druckes bei den verschiedenen Untersuchungen die verbindende Vorstellung, daß bei geringstem Druck die Atome, bei höherem jedoch deren Anlagerungsprodukte an die Moleküle — also etwa die triatomare Form — in Erscheinung tritt.

Es ergibt sich also, daß Stickstoff durch Entladungen zweiter und höherer Ordnung, Wasserstoff auch durch die stille elektrische Entladung — eine Entladung erster Ordnung — in chemisch-aktive Erscheinungsformen überführt werden können. Bei den Halogenen hingegen läßt sich auf Grund der vorliegenden Veröffentlichungen eine bestimmte Aussage nicht machen; die Arbeiten sind zwar zahlreich, doch widerspruchsvoll.

Die erste Untersuchung wurde von H. M. Vernon[22] mit dem Ziele unternommen, festzustellen, ob unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf gasförmiges Chlor oder ein Gemisch von Chlor und Bromdampf eine Volumveränderung eintritt, ähnlich der, die von Th. Andrews und P. G. Tait[23] bei dem Übergang von Sauerstoff in Ozon gefunden worden war. H. M. Vernon verwandte im Prinzip dieselbe Apparatur, wie die eben genannten Autoren: an ein Geißler-Rohr, durch das Entladungen erster Ordnung bei etwa Atmosphärendruck geschickt wurden, war ein mit konzentrierter, an Chlor gesättigter Schwefelsäure gefülltes Manometer angeschlossen. Die Versuche zeigten, daß außer einer geringen Erwärmung keinerlei Veränderungen auftreten. Auch W. A. Shenstone[24] kam einige Jahre später auf etwas anderem Wege und unter Zuhilfenahme eines Ozonisators zu dem gleichen Ergebnis.

Im Jahre 1902 berichtete K. Kellner[25] über Versuche, in denen er

---

[21] l. c.

[22] Chem. N. 63, 67 (1891).

[23] Phil. Trans. 150, 113 (1861).

[24] Soc. 71, 471 (1897).

[25] Z. El. Ch. 8, 500 (1902).

gasförmiges Brom in Glasröhren von der Art der Siemensschen Ozonisatoren der Einwirkung hochgespannter Teslaströme (250000 bis 300000 Volt) aussetzte. Unter diesen Bedingungen soll nach dem Berichte K. Kellners das Brom eine dauernde Veränderung erleiden: an den Wandungen des Apparates soll sich, während das Brom langsam verschwindet, ein schwefelgelber, durchaus beständiger Belag bilden, der in der Hitze sogar einen glühbeständigen Rückstand hinterläßt. Auch Chlor soll — früheren Versuchen K. Kellners zufolge — nach einer ähnlichen Behandlung ungewöhnliche Eigenschaften zeigen, z. B. mit Essigsäure schon im Dunkeln Chloressigsäure bilden.

Eine Aktivierung von Chlor teilte J. W. Mellor[26] in einer ganz kurzen Notiz mit, der zufolge Chlor nach der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen oder des Lichts Wasserstoff gegenüber eine kürzere Induktionszeit besitzt.

Auch F. Ruß[27] stellte fest, daß Chlor durch Entladungen erster Ordnung aktiviert wird. Im einzelnen kommt er zu recht komplizierten Ergebnissen, die sich dahin zusammenfassen lassen, daß Chlor durch die gleichzeitige Einwirkung stiller elektrischer Entladungen im Ozonisator und des Lichtes aktiviert werden kann, wobei die gleichzeitige Anwendung der beiden Faktoren von ausschlaggebender Bedeutung ist und weiterhin die Stärke des Effekts von dem Feuchtigkeitsgehalte des Chlors sowie der Temperatur abhängt, bei welcher die Entladung vorgenommen wird; dieser Einfluß der Temperatur scheint aber allein auf dem Feuchtigkeitsgehalt des Gases zu beruhen, da bei einer Senkung der Temperatur des Ozonisators von Zimmertemperatur auf den Eispunkt der Effekt bereits ausbleibt. Als Reagens verwandte F. Ruß Benzol, welches er durch eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit vor chemisch wirksamen Strahlen schützte; die gebildeten Produkte, in erster Linie Benzolhexachlorid, bestimmte er gravimetrisch.

Diese Mitteilung von F. Ruß veranlaßte G. W. A. Foster,[28] einen Schüler F. Habers, Versuche zu publizieren, die er zum Nachweis einer aktiven Form des Chlors — mit negativem Ergebnis — unternommen

[26] P. Ch. S. 20, 196 (1904).
[27] B. 38, 1310 (1905) und M. 26, 627 (1905).
[28] B. 38, 1781 (1905).

hatte. Weder die Prüfung der Frage, ob das angeblich aktive Chlor aus dem Entladungsraum eine Ladung mitführt, noch Versuche, die einen Unterschied in der freien Energie und in der Dichte zwischen den beiden Formen feststellen wollten, sprechen zu Gunsten einer aktiven Form. So kommt G. W. A. Foster zu dem Ergebnis, daß ein aktives Chlor nicht existiert und daß die Einwirkung des feuchten Chlors auf Benzol, die F. Ruß als Beleg für die Aktivierung ansieht, nicht auf eine aktive Modifikation des Chlors, sondern auf eine vielleicht labile Verbindung zurückzuführen ist, die aus Chlor und Wasserdampf unter dem Einfluß der stillen Entladung entsteht und welche dann die im Dunkeln sehr langsame Einwirkung des Chlors auf Benzol katalytisch beschleunigen könnte.

Ebenso berichten E. Briner und E. Durand[29] im Jahre 1908 „über die Nichtexistenz eines polymeren Chlors". Die Verfasser setzten Chlor bei einer Temperatur dicht über seinem Siedepunkt in einem Bade von flüssigem Ammoniak der Einwirkung der stillen Entladung im Ozonisator aus. Wäre hierbei eine polymere Modifikation gebildet worden, so hätte sich dieselbe bei dieser Temperatur — analog dem Ozon — in flüssiger oder fester Form niederschlagen müssen. Eine mit dieser Kondensation verbundene Druckerniedrigung ließ sich jedoch nicht nachweisen.

Die wechselnden Ergebnisse der zahlreichen Versuche, Chlor durch Belichtung — oder wie J. W. Mellor es tat, durch Einwirkung stiller Entladungen — Wasserstoff gegenüber zu aktivieren, veranlaßten M. Bodenstein[30] Versuche über „das Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Chlors" anzustellen. Er ließ durch eine dreißigkerzige Glühbirne belichtetes Chlor bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit durch eine kurze, schwarze Kapillare zu Wasserstoff in einem dunklen Raum treten und bestimmte den Grad der Umsetzung des belichteten Chlors mit dem Wasserstoff. Die Versuche ergaben, daß 1/1600stel Sekunde oder noch weniger genügen, um die im Licht gewonnene Aktivität des Chlors vollkommen abklingen zu lassen. M. Bodenstein spricht sich daher mit Bestimmtheit dafür aus, daß eine irgend

[29] Z. El. Ch. 14, 706 (1908).
[30] Z. El. Ch. 22, 202 (1916).

länger dauernde Aktivität des Chlors nicht möglich sei, daß also alle die Erscheinungen, die einer solchen ähnlich sehen, auf andere Vorgänge zurückzuführen sind.

Zu dem gleichen Ergebnis kamen G. L. Wendt, R. J. Landauer und W. W. Ewing.[31] Die Verfasser suchten Chlor durch Sonnenlicht und Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe, durch den Lichtbogen eines 20000 Volt-Thordarson-Transformators in einer Chloratmosphäre von 6 cm Druck, sowie endlich durch stille elektrische Entladungen im Ozonisator bei einer Versuchsanordnung zu aktivieren, die es ihnen gestattete, das Chlor unmittelbar nach der Einwirkung des Agens mit Wasserstoff zusammenzubringen. Auch diese Versuche brachten keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines aktiven Chlors.

Hier muß auch noch eine Arbeit von W. Kropp[32] erwähnt werden, der eine kurze Notiz von J. J. Thomson, daß Joddämpfe beim Durchgang elektrischer Entladungen eine wesentliche, mehrere Stunden anhaltende Druckerhöhung zeigen sollen, nachprüfte. W. Kropp ließ Funken eines großen Induktoriums durch Joddämpfe bei verschiedenen Temperaturen, also auch verschiedenem Dampfdruck (bis ca. 100 mm) gehen und suchte auftretende Druckänderungen mit Hilfe eines Spiralmanometers aus Glas festzustellen. Das Ergebnis war jedoch, daß nur eine ganz minimale Drucksteigerung eintritt, die nicht auf eine Dissociation der Jodmoleküle, sondern lediglich auf die sehr erhebliche Temperaturerhöhung im Reaktionsraum infolge der Funkenentladungen zurückgeführt werden kann.

Vor einigen Jahren jedoch erschienen neuerdings Arbeiten, die diese klaren Befunde als nicht ganz sicher erscheinen ließen. Vor allem ist hier eine Veröffentlichung Y. Venkataramaiahs[33] zu nennen, in der von scheinbar sehr zuverlässig durchgeführten Versuchen über die Darstellung und das Verhalten aktiven Chlors berichtet wird. Es gelang demnach reinstes Chlor, das aus sorgsam dargestelltem Goldchlorid durch Erwärmen gewonnen worden war, im Ozonisator — scheinbar sowohl bei Atmosphären- als auch bei geringerem Drucke — zu akti-

[31] Am. Soc. 44, 2377 (1922).
[32] Z. El. Ch. 21, 356 (1915).
[33] Journ. of Phys. Chem. 27, 74 (1922).

vieren. Ebenso waren Versuche — wenn auch nicht im gleichen Maße — von Erfolg begleitet, in denen Chlor durch ultraviolettes Licht, durch Funkenentladungen bei niederem Druck und ferner durch einen zwischen Kohleelektroden spielenden Flammenbogen, durch welchen das Gas durchgeblasen wurde, aktiviert wurde. Y. Venkataramaiah weist die erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit — besonders des im Ozonisator aktivierten Chlors — auf verschiedene Weisen nach.

Beim Zusammenbringen mit Ozon lassen sich in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage rötlich-braune Tropfen kondensieren; dieselben sollen kondensiertes Chlormonoxyd und nicht das von E. Comanducci[34] bei der Einwirkung von Ozon auf Chlor gefundene Chlordioxyd sein, doch ist ein Beweis dafür nicht angegeben. Weiterhin gibt Y. Venkataramaiah an, daß beim Überleiten des aktivierten Gases über pulverisierten Schwefel und über feinverteiltes Tellur in der Kälte Schwefelchlorür, resp. Tellurdichlorid entstehe, daß glänzendes metallisches Natrium und auch Silber vom aktiven Chlor angegriffen würde, während dies bei Kohlenstoff nicht der Fall wäre. Es fällt auf, daß bei all diesen Nachweisreaktionen keine Blindversuche angegeben werden. Bei den meisten Reaktionen wurde die Versuchsdauer über viele Stunden ausgedehnt; da aber die Angabe von Strömungsgeschwindigkeit und Ausbeute fehlt, läßt sich ein klares Bild nicht gewinnen. Endlich wird noch — wieder ohne jede Mengenangabe — eine erhöhte Einwirkung des aktiven Gases auf Benzol und Essigsäure im Dunkeln festgestellt.

Noch ein weiterer Versuch Y. Venkataramaiahs beansprucht besonderes Interesse; um einen Rückschluß auf die Struktur des aktiven Chlors ziehen zu können, verband er einen Vakuumozonisator, also einen Ozonisator, dessen innere Belegung durch ein evakuiertes Geißler-Rohr mit zwei, jedoch gleichnamig geladenen Elektroden und dessen äußerer Belag durch einen evakuierten Mantel mit zwei Stromzuführungen ersetzt war, durch eine Kapillare mit einem mit reinem Quecksilber gefüllten Manometer. Der Ozonisator wurde in einen Thermostaten eingesetzt und reines Chlor der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unterworfen. Es ergab sich, daß innerhalb zehn Stun-

[34] C 1905 I, 1530.

den eine Kontraktion von beinahe 8 mm eintrat; nach Ausschalten des elektrischen Stromes stellte sich — innerhalb welcher Zeit ist nicht angegeben — der ursprüngliche Druck wieder ein. Y. Venkataramaiah schließt daraus, daß die aktive Form polymer, etwa von der Formel Cl_3 ist.

Diese Versuche wurden durch eine Veröffentlichung von K. Schaum und A. Feller „über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen"[35] bestätigt. Die Autoren verwandten entweder ein Siemensrohr oder für Büschel -und Funkenentladungen ein Warburgrohr mit zwei Funkenstrecken; als Reagens diente Toluol, welches sich in einem lichtdichten Kasten befand. Auf Grund nicht sehr zahlreicher Versuche kommen die Verfasser zwar zu dem Schluß, daß vor allem durch Funkenentladungen eine langsam abklingende Aktivierung des Chlors erfolge, die in einer erhöhten Reaktionsfähigkeit des Chlors in erster Linie der Seitenkette des Toluols gegenüber zum Ausdruck kommen soll, doch scheinen die Resultate der wenigen Versuche kaum überzeugend. So beträgt die „Ausnutzung des Chlors" in der ersten Versuchsreihe ohne Aktivierung 21,5%, dagegen bei Anregung im Siemensrohr 26,6%, durch Funkenstrecke I 22,4% und durch Funkenstrecke II 28,0% der angewandten Chlormenge, wobei jedoch beim letzten Versuch das Toluol vor Funkenlicht nicht völlig geschützt war. In der zweiten Versuchsreihe beträgt die Ausnutzung des Chlors bei Aktivierung im Warburgrohr mit Funkenstrecke I bei einem Primärstrom von 6 Volt 19,6%, ohne Aktivierung 17,9%, bei einem Primärstrom von 8 Volt 24,2%, ohne Aktivierung 20,1%. Obwohl die Verfasser betonen, daß nur unmittelbar hintereinander angestellte Versuche, die unter möglichst unverändert gebliebenen äußeren Bedingungen der Temperatur u. a. stattfanden, vergleichbar seien, so muß gerade der Umstand, daß eine so geringe Veränderung, wie sie eine Schwankung der Zimmertemperatur und dergleichen bedeutet, den Effekt, der durch eine Aktivierung mit 6 Volt Primärstrom hervorgerufen wird, wie im Falle der zweiten Versuchsreihe zu übertreffen vermag, außerordentlich skeptisch stimmen.

[35] Z. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23, 66 (1924).

Das Bild, das all diese Versuche zur Aktivierung des Chlors ergeben, ist somit höchst unklar und widerspruchsvoll. Es fällt auf, daß die Versuche, die eine physikalische Veränderung des Chlors bei der Aktivierung nachweisen wollten, mit Ausnahme der Druckmessung Y. Venkataramaiahs, gegen das Auftreten einer besonderen, chemisch reaktionsfähigeren Modifikation sprechen, jene Versuche hingegen, die auf chemischem Wege den Nachweis für eine Aktivierung des Chlors zu bringen bestrebt sind, eine solche wahrscheinlich erscheinen lassen, wenn man von den — allerdings sehr schwerwiegenden — Versuchen M. Bodensteins und G. L. Wendts und seiner Mitarbeiter absieht.

Aber nicht nur diesen offensichtlichen Widersprüche und Unklarheiten über Bildung und Existenz des aktiven Chlors und damit der aktiven Halogene, deren genaue Kenntnis für uns von ähnlicher Bedeutung wie die des Ozons sein könnte, reizte zu neuen Versuchen, noch ein weiterer Umstand ließ dieselben nützlich erscheinen. Die Annahme eines triatomaren Chlormoleküls Cl_3 hat nämlich in der Photochemie Eingang gefunden. M. Bodenstein zieht sowohl in der Arbeit mit H. Plaut über „Bildung und Zerfall von Phosgen in der Wärme"[36] als auch in einer solchen mit G. Kistiakowski über die „Photochemische Zersetzung von Chlormonoxyd"[37] aus theoretischen Gründen unter Hinweis auf das Versuchsergebnis Y. Venkataramaiahs das „Chlorozon" — Cl_3 — zur Formulierung des Vorgangs heran. Dieser Umstand, daß das „Chlorozon" — sozusagen praktisch — Eingang in die Photochemie gefunden hat, ließ es notwendig erscheinen, seine Existenz nachzuprüfen; würde doch der zuverlässige physikalische oder chemische Nachweis des triatomaren Chlormoleküls diese Formulierung photochemischer Vorgänge absolut richtig erscheinen lassen, während freilich das Mißlingen des direkten Nachweises für dieselbe keine ausschlaggebende Bedeutung besitzt, da sich demnach lediglich aussagen ließe, daß die Beständigkeit des „Chlorozons" zu gering ist, um einen direkten Nachweis zu ermöglichen, seine photochemische Bildung und intermediäre Existenz jedoch — nach den Darlegungen M. Bodensteins — durchaus denkbar ist.

[36] Ph. Ch. 110, 399 (1924).
[37] Ph. Ch. 116, 371 (1925).

Das erste Ziel, das sich aus dieser Sachlage für die vorliegende Arbeit ergab, war, eine chemisch aktive Modifikation der Halogene — auf chemischem Wege — nachzuweisen. Zahlreiche Vorversuche ließen jedoch rasch erkennen, daß diese Beobachtungen mit größter Sorgfalt durchgeführt werden müssen, um objektive Resultate zu erhalten und Beeinflußungen durch die Zielsetzung des Beobachters zu vermeiden. Es würde zu weit führen, alle Vorversuche und ihre widersprechenden Ergebnisse aufzuzählen; es sei nur erwähnt, daß Versuche, eine polymere, unter der Einwirkung elektrischer Entladungen entstandene Modifikation des Broms auf Grund des höheren Siedepunktes gegenüber der normalen Erscheinungsform aus Brom, das auf diese Weise aktiviert worden war, zu isolieren oder gleich im Ozonisator niederzuschlagen — also im Prinzip eine Wiederholung der Versuche E. Briners und F. Durands — ergebnislos verliefen.

Es erschien notwendig Substanzen, die den Halogenen gegenüber als beständig gelten, eingehend zu prüfen. Natrium soll allen Angaben zufolge von reinem, trockenem Chlor nicht angegriffen werden und in trockenem Brom Jahre lang ohne Verlust seines Metallglanzes aufzuheben sein.[38] In der Tat schien es auch uns zunächst, als ob gasförmiges Chlor oder Bromdampf auf Natrium ohne Einwirkung bliebe, doch zeigte sich bei ganz scharfer Beobachtung, daß die dicken erstarrten Tropfen Natriums — es war durch Destillation in das Rohr gebracht worden — sich sehr rasch mit einem hauchdünnen Schleier überziehen, der dem metallischen Glanz kaum Abbruch tut. Nun wurde Natrium durch Destillation im Rohre zu einem ganz dünnen Metallspiegel verteilt, auch hier wirkten die gasförmigen Halogene sofort ein; der Spiegel, der die Wandung undurchsichtig gemacht hatte, verschwand, und es blieb nur eine leichte, eigenartige Schwärzung des Rohres zurück. Bei einer Wiederholung des Versuchs im Dunkelzimmer traten die gleichen Erscheinungen auf. Der Einwurf, daß die Halogene noch feucht gewesen wären, läßt sich nicht machen, denn ihr Verhalten blieb dasselbe, auch wenn sie schon vorher über Natrium destilliert worden waren. Ein Unterschied in der Art oder in der Geschwindigkeit, in der

---

[38] Gmelin-Kraut-Friedheim, 7. Aufl., I 2, S. 64 u. S. 231.

die Einwirkung auf das Natrium erfolgte, ließ sich zwischen Chlor und Brom, auch wenn die Gase vorher der Einwirkung elektrischer Entladungen erster oder zweiter Ordnung ausgesetzt worden waren, nicht feststellen.

Reines, trockenes Quecksilber soll mit reinem, trockenem Chlor nur sehr langsam reagieren.[39] Es erschien aussichtsreich, diese Versuche mit ganz sorgfältig gereinigten Reagentien zu wiederholen, jedoch ergab sich auch hier, daß sofort eine geringe Einwirkung stattfindet.

Schließlich wurde auch noch die Reaktion mit Schwefel, die Y. Venkataramaiah speziell zum Nachweis des aktivierten Chlors benutzte, geprüft. Es zeigte sich, daß Chlor, wie es zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet wird, nicht nur mit Stangenschwefel, sondern auch mit sublimiertem Schwefel im diffusen Tageslicht — auch Y. Venkataramaiah scheint nicht im Dunkeln gearbeitet zu haben — bei Zimmertemperatur ziemlich rasch reagiert.

Die Versuche mit Natrium, auf die wir in erster Linie unsere Hoffnung gesetzt hatten, zeigten, wie heikel diese Nachweisreaktionen sind, und ermutigten uns nicht, nunmehr Versuche mit organischen Verbindungen, deren absolut zuverlässige Reinigung und Trocknung Vorbedingung ist, anzustellen. Es erschien lockender, zunächst physikalische Messungen vorzunehmen; nachdem diese ergaben, daß nur eine ganz kurzdauernde Veränderung der Halogene bei der Aktivierung erfolgt, erübrigte es sich endlich auf organische Körper zu Nachweisreaktionen — und auf solche überhaupt — zurückzukommen.

Mit Hilfe einer umfangreichen Apparatur, deren Beschreibung sich im experimentellen Teil findet, wurden die Druckänderungen im Ozonisator bei Durchgang stiller Entladungen verfolgt. Zum Verständnis des Folgenden sei jedoch erwähnt, daß die Druckänderungen in der Weise gemessen wurden, daß ein hochempfindliches Glasmanometer nach C. G. Jackson, das direkt mit dem Ozonisator verbunden war und dessen Spitze durch ein Fernrohr mit Skala beobachtet wurde, als Nullinstrument diente, der im Ozonisator herrschende Druck also zu jeder Messung durch Druckerhöhung oder -erniedrigung in der Hilfsapparatur kompensiert wurde. Dieser kleine Kompensationsdruck konnte dann an

[39] Gmelin-Kraut, 7. Aufl., V 2, S. 395.

einem schräge liegenden Quecksilbermanometer abgelesen werden, während der Gesamtdruck von einem gewöhnlichen, gerade stehenden Manometer angezeigt wurde. Das schräge liegende Manometer war so angebracht, daß 1 mm Druckunterschied an diesem einer Quecksilberhöhe von 0,153 mm mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,012 mm nach oben und 0,010 mm nach unten entsprach.

Es wurde zunächst ein Ozonisator verwandt, der dem von Y. Venkataramaiah benutzten sehr ähnlich war; seine innere Belegung war durch ein Geißler-Rohr mit nur einer Elektrode ersetzt, während den Ozonisator außen ein Schwefelsäurebad umgab. Da zeigte es sich nun, daß das der Einwirkung der stillen Entladung ausgesetzte Gas sich ständig und sehr stark ausdehnte. Auch als die innere Stromzuführung nun geändert wurde und durch verdünnte Schwefelsäure erfolgte, traten dieselben Erscheinungen, jedoch nicht im selben Maße auf, und gleichzeitig stieg die Temperatur der Schwefelsäure im Innern beträchtlich; das den Ozonisator außen umgebende Bad verdünnter Schwefelsäure war so groß, daß eine Erhöhung der Temperatur nicht erfolgte. Die beobachtete starke Expansion des Gases ist nun nicht etwa darauf zurückzuführen, daß sich dasselbe auch in diesem Maße erwärmt hat, vielmehr muß sie dadurch erklärt werden, daß sich der innere Glasmantel des Ozonisators stark erwärmt und dabei ausgedehnt hat, stärker erwärmt und ausgedehnt als der äußere, da bei diesem die Wärme durch das große Bad besser abgeleitet wird. Die starke Erwärmung des Glases ist eine Folge des sehr hohen Widerstandes, den das Glas dem Stromdurchgange bietet. Entsprechend dieser Auffassung trat diese Expansion des Chlors gänzlich zurück, als eine irgend stärkere Erwärmung des inneren Glasmantels dadurch verhindert wurde, daß der Innenraum des Ozonisators mit Quecksilber gefüllt wurde.

Y. Venkataramaiah benutzte zu seiner Druckmessung einen Ozonisator, dessen innere und äußere Belegung durch Vakuumröhren in der Art von Geißler-Röhren ersetzt waren. Zwar trachtete er die Temperatur im Ozonisator mit Hilfe eines Thermostaten konstant zu halten, doch konnte ja der Thermostat gar nicht zur Wirkung kommen, da der äußere Vakuummantel isolierend wirkte. Die Folge war, daß sich sowohl der innere als auch der äußere Mantel erwärmte und ausdehnte,

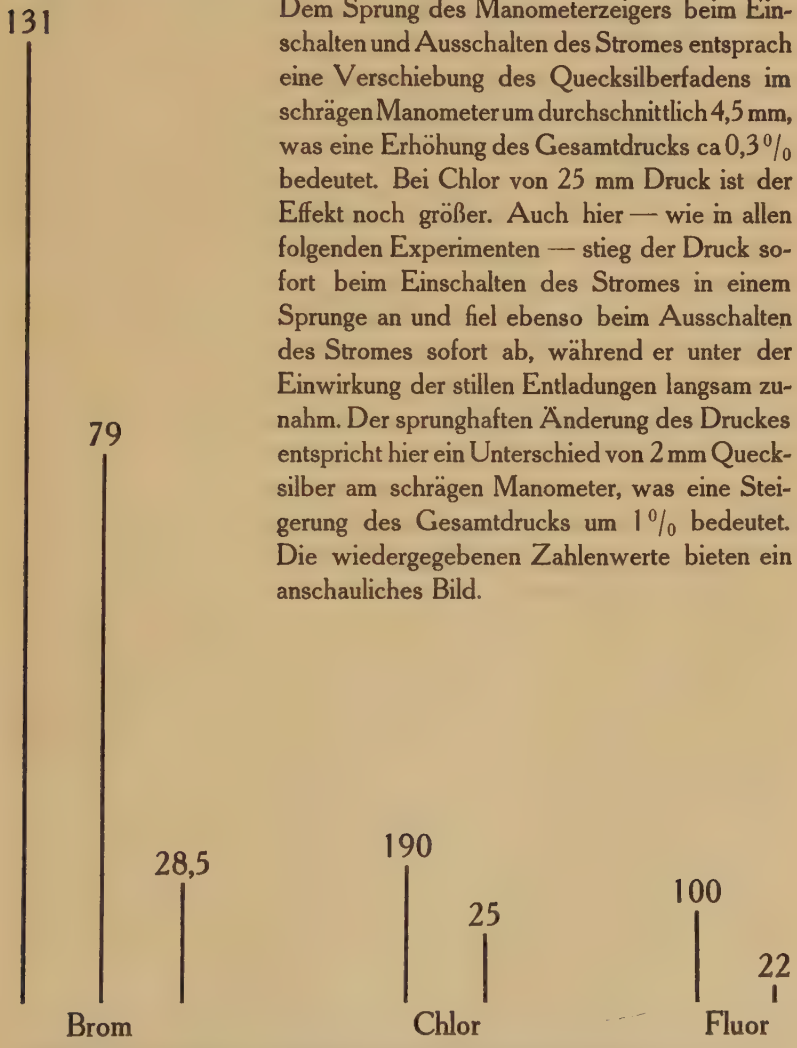
jedoch erfolgte diese Ausdehnung nicht gleichmäßig, sondern der äußere Mantel dehnte sich, seinem größeren Volumen entsprechend, stärker aus und täuschte so eine Kontraktion des Gases vor. In der Tat zeigte Chlor, das unter den vorerwähnten Bedingungen eine Dilatation zeigte, eine Kontraktion, wenn im Innenraum des Ozonisators Quecksilber war, der äußere Belag, resp. das Schwefelsäurebad jedoch durch einen Vakuummantel mit einer eingeschmolzenen Elektrode ersetzt wurde. Auch die Druckmessung Y. Venkataramaiahs am Ozonisator ist also unrichtig.

Nachdem das Auftreten dieses, auf einer Erwärmung der Wandungen des Ozonisators beruhenden Effekts in der erwähnten Weise — durch Ersatz des inneren Belages durch Quecksilber und des äußeren durch eine verdünnte Schwefelsäurelösung — auf ein ganz geringes Maß beschränkt worden war, wurde mit eingehenden Druckmessungen begonnen. Es wurde dabei so verfahren, daß in gewissen Zeitabständen der Manometerzeiger durch das Fernrohr beobachtet und, wenn der Ausschlag nicht zu gering war, durch Kompensation in die Nullstellung zurückgebracht wurde. Hierauf wurde nach vorsichtigem, stets in gleicher Weise erfolgendem Klopfen am schrägen Manometer die Lage der Quecksilberkuppe abgelesen. Die so erhaltenen Werte sind im experimentellen Teil wiedergegeben; in der ersten Zeile der Tabellen steht die Zeit, in der zweiten der Ausschlag der Manometernadel, in der dritten die Verschiebung des Quecksilberfadens im schrägen Manometer.

Chlor von 636 mm Druck zeigte beim Einschalten des Wechselstromes nur eine ganz minimale Druckerhöhung, die lediglich am Glasmanometer zum Ausdruck kam; erst nach längerer Zeit trat eine Ausdehnung ein, die auf eine Erwärmung des Gases zurückgeführt werden muß. Dieses Ergebnis erinnerte an die Versuche von H. M. Vernon, W. A. Shenstone und E. Briner und E. Durand, die an Chlor von Atmosphärendruck unter der Einwirkung elektrischer Entladungen keine Druckänderungen wahrnehmen konnten. Es wurden daher Messungen bei geringeren Drucken vorgenommen. Bei 190 mm Druck zeigte sich sofort beim Einschalten des Stromes eine Drucksteigerung: der Zeiger des Manometers verschob sich sofort um mehrere Millimeter auf der Skala des Mikroskops, um dann beim Ausschalten um etwa den gleichen Betrag zurückzusinken. Während der ganzen

Dauer der Entladungen fand ein langsames Ansteigen des Druckes, das auf Erwärmung zurückgeführt werden muß, statt, wie diese Druckerhöhung auch nach Ausschalten des Stromes nur ganz langsam abebbte.

Dem Sprung des Manometerzeigers beim Einschalten und Ausschalten des Stromes entsprach eine Verschiebung des Quecksilberfadens im schrägen Manometer um durchschnittlich 4,5 mm, was eine Erhöhung des Gesamtdrucks ca 0,3 % bedeutet. Bei Chlor von 25 mm Druck ist der Effekt noch größer. Auch hier — wie in allen folgenden Experimenten — stieg der Druck sofort beim Einschalten des Stromes in einem Sprunge an und fiel ebenso beim Ausschalten des Stromes sofort ab, während er unter der Einwirkung der stillen Entladungen langsam zunahm. Der sprunghaften Änderung des Druckes entspricht hier ein Unterschied von 2 mm Quecksilber am schrägen Manometer, was eine Steigerung des Gesamtdrucks um 1 % bedeutet. Die wiedergegebenen Zahlenwerte bieten ein anschauliches Bild.



Graphische Darstellung der durchschnittlichen Druckänderung am schrägen Manometer. (Die Ziffern bedeuten die herrschenden Drucke im mm.)

Das Verhalten gasförmigen Broms bestätigte die am Chlor gemachte Beobachtung, daß die Halogenmoleküle unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen dissociieren. Als Brom von 131 mm Druck diesen Entladungen ausgesetzt wurde, änderte sich der Druck beim Ein-, resp .Ausschalten des Stromes sprungartig so stark, daß der Zeiger des Nullinstruments mit einer Geschwindigkeit, die ihn mit dem Auge kaum noch verfolgen ließ, aus dem Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres rückte. Die Ablesungen am schrägen Manometer ergaben eine Differenz von durchschnittlich 32 mm, was einer Druckänderung von ca. 5 mm Quecksilberhöhe entspricht. Bei einem Versuche wurde auch das Normalmanometer beobachtet und eine Verschiebung um 6 mm, resp. 6,5 mm beim Ein-, resp. Ausschalten abgelesen. Diese Druckänderung entspricht einer Änderung des Gesamtdrucks um 3,8 bis 5%. Von etwa der gleichen Größenordnung sind auch die bei geringeren Gesamtdrucken erfolgenden Druckänderungen; es wurden Messungen bei 79 mm und 28,5 mm Druck vorgenommen. Der Unterschied in der Größe der sprunghaften Druckänderung bei den verschiedenen Gasdrucken sowohl als auch bei den verschiedenen Halogenen geht aus der vorstehenden graphischen Darstellung hervor.

Die Annahme, daß eine Dissociation der Halogenmoleküle vorliege, ließ nun erwarten, daß der Effekt beim Fluor — entsprechend der großen, zur Dissociation desselben nötigen Energie — in wesentlich geringerem Maße auftreten würde. Dies war — wie aus der graphischen Darstellung und den im experimentellen Teil wiedergegebenen Zahlenwerten hervorgeht — tatsächlich der Fall; doch trat in erster Linie eine neue Erscheinung auf, die in einer — zunächst an Association erinnernden — Druckerniedrigung zum Ausdruck kam. Beim Beginn der Einwirkung der Entladungen auf Fluor von 100 mm Druck sprang der Zeiger des Nullinstruments zunächst um 20 mm nach links, damit eine Erhöhung des Drucks anzeigend, um dann aber sofort nach rechts abzuwandern; im Verlaufe von 22 Minuten sank der Druck am schrägen Manometer um 36,5 mm, entsprechend 5,4 mm Quecksilberhöhe, um dann während weiterer 40 Minuten kaum noch zurückzugehen. Beim Ausschalten des Stromes stieg jedoch der Druck nun nicht wieder an, wie es im Falle der intermediären Existenz eines labilen Polymeren

zu erwarten gewesen wäre, sondern sank mit derselben Geschwindigkeit wie bei den Versuchen mit Chlor und Brom sprunghaft noch weiter. Dieses Verhalten des Fluors unter der Einwirkung der stillen Entladungen spricht nicht für eine Association zu polyatomaren Molekülen; die einzige Annahme, die dieses Verhalten des Fluors zu erklären vermag, ist, den ganz erheblichen Druckunterschied — verminderte sich der Druck in diesem Versuche doch von 100 mm auf 90 mm — auf eine Reaktion des Fluors mit dem Glase zurückzuführen. Reines Fluor greift gutes Glas bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam oder gar nicht an[40]; auch jene Glasgefäße, die uns zum Transport und zur Aufbewahrung des Fluors dienten, zeigten außer ganz schwach irisierenden Anlauffarben ,die sich im Lauf von Wochen ein wenig vertieften, keine Einwirkung durch das Fluor. Die Wandungen des Ozonisators zeigten diese Anlauffarben jedoch gleich nach Beginn der Entladungen in starkem Maße. Als dritter Umstand, der für eine Reaktion des Fluors mit dem Glase spricht, muß erwähnt werden, daß bei einer wiederholten Einwirkung der Entladungen keine Volumverminderung mehr eintrat, sondern eben jene schon erwähnte geringe Druckerhöhung erfolgte, die auf eine Dissociation zurückzuführen ist. Beim zweiten Versuch traten ähnliche Erscheinungen auf, die auch auf der Einstellung des Gleichgewichts zwischen der — inzwischen feuchter Luft ausgesetzten — Glaswandung und dem Gase beruhen. Aus all dem geht wohl deutlich genug hervor, daß die Dissociation, die auch das Fluor unter der Einwirkung stiller Entladungen erfährt, im chemischen Sinne Aktivierung bedeutet.

Nach der Art und der von Brom zu Fluor entsprechend der Zuanhme der zur Dissociation nötigen Energie abnehmenden Größe des Effekts schien die Frage, ob der Effekt tatsächlich auf einer Dissociation beruht, recht müßig; dennoch wurde noch ein Versuch mit Sauerstoff angestellt. Sauerstoff von 99 mm Druck zeigte beim Einschalten des Stromes zunächst eine Kontraktion, die dann bald einer Dilatation weichen mußte; daß letztere jedoch lediglich auf einer Erwärmung beruht, geht eindeutig daraus hervor, daß nach Aufhören der Entladungen das Gas sich rasch kontrahiert, um endlich einen — entsprechend der gebildeten

[40] O. Ruff, Die Chemie des Fluors S. 6.

Ozonmenge — geringeren Druck als am Anfang des Versuchs auszuüben. Dieser Versuch zeigt deutlich die Empfindlichkeit und das richtige Arbeiten unserer Apparatur.

Es läßt sich also mit Bestimmtheit aussagen, daß die Halogene bei niederen Drucken unter der Einwirkung von Entladungen erster Ord-Ordnung dissociieren und daß diese Dissociation sofort nach Aufhören der Entladungen wieder zurückgeht, so daß der Nachweis der chemischen Aktivität des Dissociationsproduktes außerhalb des Entladungsraumes nicht möglich ist. Die Druckmessung liefert dagegen kein Anzeichen für die Existenz von Halogenmolekülen, die mehr als zwei Atome enthalten.

Auch Stickstoff wurde in unserer Apparatur der Einwirkung stiller Entladungen unterworfen, wobei bei Drucken von 33 mm, 61 mm, 141 m, 250 mm und 340 mm stets eine Dissociation — in der Größenordnung von etwa 0,75% — eintrat.

Nachdem diese Messungen mit Erfolg durchgeführt worden waren, schien es wünschenswert, zwei Veröffentlichungen von G. Gallo[41] nachzuprüfen. G. Gallo unterwarf ein Gemisch von Sauerstoff und Fluor, welch letzteres er mit trockenem Kohlendioxyd aus dem Vorratsgefäß in den Ozonisator drückte, der Einwirkung stiller Entladungen; in beiden Fällen trat einige Minuten nach dem Ingangsetzen des Induktoriums eine Lichterscheinung und eine sehr heftige Explosion ein, die den Apparat zertrümmerte: es schien sich ein stark endothermes Fluoroxyd gebildet zu haben. Die Wiederholung der Versuche mit jeweils einem etwa hälftigen Gemisch der beiden Gase bei einem Gesamtdruck von 61 mm, ca. 200 mm, 370 mm und Atmosphärendruck führte aber niemals zu einer Explosion.

[41] R: A. L. 191, 295 u. 753. C 1910 I, 1952 u. C 1910 II, 543.

Anhang.

Eine Beobachtung, die E. Goldstein[1] anläßlich einer Untersuchung über „die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate" machte, regte zu Versuchen in anderer Richtung an. E. Goldstein fand nämlich, daß nicht nur anorganische Salze und organische, Halogen oder Schwefel enthaltende Verbindungen, sondern auch elementarer Schwefel selbst unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen bei Kühlung mit flüssiger Luft gefärbt werden; nach Ausschalten der Kathodenstrahlen verschwinden diese von E. Goldstein als Nachfarben bezeichneten Färbungen, zumal wenn das Kühlbad entfernt wird oder Tageslicht einwirkt, rasch wieder. Die Färbungen beruhen im allgemeinen auf einer additiven Eigenschaft der Atome, die infolge einer scheinbaren Dissociation der Substanz unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen zur Wirkung kommt. Die kräftige chamois Farbe, die der Schwefel annimmt, wird von E. Goldstein auf eine Allotropie zurückgeführt. Diese Farbvertiefung des bei Kühlung mit flüssiger Luft weißen Schwefels spricht entweder dafür, daß intermediär ein sehr viel kleineres Molekül auftritt oder — und dies ist wahrscheinlicher — daß in Analogie zu den Verbindungen auch hier die Farbe auf einzelne Atome zurückgeführt werden muß. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, daß dieser durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen in seiner Farbe veränderte Schwefel auch in seinen chemischen Eigenschaften eine Veränderung erfahren habe, daß er reaktionsfähiger, chemisch aktiver geworden sein könnte.

Es wurden daher Versuche angestellt, in denen Schwefel bei Kühlung mit flüssiger Luft zunächst Kathodenstrahlen ausgesetzt und dann, unmittelbar nach Ausschalten des Stromes, mit Wasserstoff zusammengebracht wurde; hierauf wurde das Reaktionsgefäß einer langsamen Erwärmung auf Zimmertemperatur überlassen und endlich wurde das

[1] B. 36, 1976 (1903).

Gas durch Durchleiten von weiterem Wasserstoff oder von Stickstoff aus dem Reaktionsraum entfernt und mit Bleiacetat-Papier auf Schwefelwasserstoff geprüft. Die Versuche ergaben zunächst deutlich positive Resultate, im Verlauf von mehr als siebzig Versuchen mußten wir uns jedoch davon überzeugen, daß eine Reaktion zwischen dem durch die vorhergehende Einwirkung von Kathodenstrahlen gefärbten Schwefel und Wasserstoff nicht stattfindet. Ganz geringe, an den Elektroden haftende oder vom Fett der Hähne als Kohlenwasserstoff abgegebene Mengen Wasserstoff, die also während der Einwirkung der Kathodenstrahlen auf den Schwefel zugegen sind, genügen jedoch schon, um eine nachträgliche Reaktion vorzutäuschen.

Experimenteller Teil.

Reagentien:

Chlor stand im Stahlzylinder verflüssigt und von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, durch fraktionierte Destillation gereinigt zur Verfügung. Es war garantiert frei von Sauerstoff und anderen Halogenen und wurde, genau wie zu Atomgewichtsbestimmungen, zur Sicherung gegen Feuchtigkeit durch vier mit Glaskugeln und ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure beschickte Türme und durch ein U-Rohr geschickt, das mit Glaskugeln und in Sauerstoff sublimiertem Phosphorpentoxyd gefüllt war.

Brom wurde durch Destillation aus einer konzentrierten Calziumbromid-Lösung gereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Calziumoxyd und schließlich mit im Sauerstoffstrom sublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknet.

Natrium wurde zur Entgasung im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe geschmolzen und in die Apparatur hineindestilliert.

Quecksilber wurde durch Schütteln mit Mercuronitrat und langsame Destillation im Vakuum gereinigt.

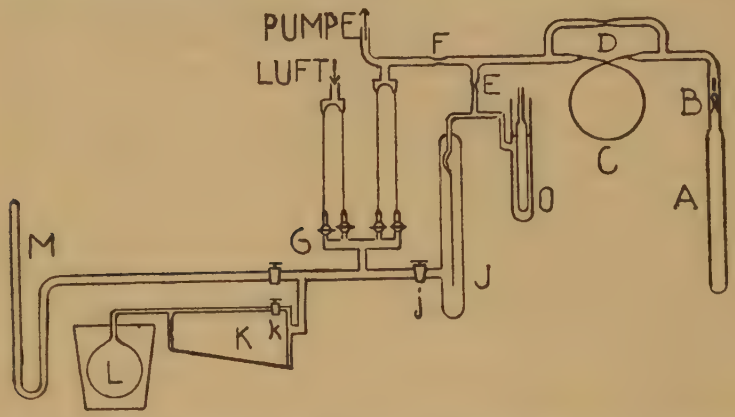
Stromquelle:

Als Stromquelle wurde eines der üblichen, von Siemens und Halske gebauten Aggregate verwandt, das aus einem mit Stadtstrom von 220 Volt Spannung gespeisten Einanker-Umformer und einem Wechselstromtransformator besteht, der bis zu 10000 Volt liefert.

Bei den Versuchen, auf chemischem Wege eine Aktivität nachzuweisen, diente entweder ein Ozonisator nach W. von Siemens, in den die Gase unten ein- und an der Seite oben abströmten, oder — unter Vorschalten von Silitwiderständen von mehreren Megohm — ein Geißler-Rohr mit Aluminium-Elektroden als Entladungsgefäße.

Die Apparatur zur Druckmessung:

Das zu untersuchende Gas befand sich in einem Glasgefäß (A) mit Zerschlagventil (B) und war durch eine Kapillare (C) sowohl, als auch durch ein Nebenrohr (D) einerseits mit der Quecksilberdampfstrahl-Hochvakuumpumpe, der zur Abhaltung von Quecksilberdämpfen aus der Apparatur ein Rohr mit metallischem Kalium vorgelegt war, durch Rohr (F), andererseits durch (E) mit Ozonisator und Glasmanometer verbunden. Der Ozonisator war — wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt — zur Ableitung der beim Stromdurchgang im



Glase entstehenden Wärme innen mit Quecksilber gefüllt und außen von einem großen Bade verdünnter Schwefelsäure umgeben; durch ein englumiges, seitlich angesetztes Rohr war er mit dem Glasmanometer nach C. G. Jackson[1] verbunden. Dieses besteht aus einer länglichen, nach einer Seite gekrümmten, ganz dünnen Glasblase, die sich, wenn zwischen außen und innen ein Druckunterschied herrscht, streckt oder noch stärker krümmt; diese Verzerrung teilt sich einem am Ende des Glassacks angeschmolzenen Zeiger mit, wobei sich seine mit rotem Glas gefärbte Spitze in einer Ebene verschiebt. Diese Verschiebung konnte mit einem Fernrohr mit Skala beobachtet werden. Ein Glasmantel, der das Manometer außen umschließt, gestattet den Außendruck

[1] Soc. 99, 1066 (1911).

beliebig zu variieren, so daß das Manometer bei allen Drucken Verwendung finden kann.

Zur Einstellung und Messung dieses Außendruckes diente eine umfangreiche Hilfsapparatur, die durch den Hahn (j) mit dem Manometer in Verbindung stand. Ein System von Hähnen und Röhren, resp. Kapillaren, die zum Teil mit der Hochvakuumpumpe, zum Teil mit einem Luftraum von Atmosphären- oder etwas erniedrigtem Druck verbunden waren, gestattete den Druck in der Hilfsapparatur rasch oder langsam zu verändern. Der herrschende Gesamtdruck wurde von dem Quecksilbermanometer (M) angezeigt, während kleine Druckänderungen an einem schräge liegenden Manometer abgelesen werden konnten. Es wurde dabei so verfahren, daß zunächst — während der Hahn (k) geöffnet blieb — der bei dem betreffenden Versuche herrschende Druck hergestellt wurde, so daß der Quecksilberfaden im schrägen Schenkel des Spezialmanometers nicht verschoben wurde, sondern auf demselben Niveau blieb wie die Quecksilberoberfläche im senkrechten Schenkel. Erst dann wurde der Hahn (k) geschlossen, so daß jede weitere Druckänderung nun eine Verschiebung des Quecksilberfadens zur Folge hatte. Da eine kleine, zwischen Hahn (k) und dem Quecksilberfaden eingeschlossene Luftmenge bei jeder Druckänderung infolge ihrer Kompression, resp. Dilatation auf die Einstellung des Fadens eine Wirkung ausgeübt und so eine erhebliche Fehlerquelle gebildet hätte, wurde noch ein Rundkolben von einem Liter Inhalt angeschlossen, dessen Größe die Wirkung der Druckänderung auf den Gang des Fadens hintanhielt; dadurch, daß der Kolben in einem Wasserbade von Zimmertemperatur gehalten wurde, unterblieben Temperaturschwankungen der eingeschlossenen Luft, die auch störend hätten wirken müssen. Die ganze Apparatur bestand aus Glas, das unter Vermeidung von Gummistopfen überall sorgsam verschmolzen war.

Gang der Messung:

Vor Beginn jedes Versuches wurde die ganze Apparatur gründlich evakuiert und ausgeheizt; die Nebenleitung (D) hatte den Zweck, eine rasche Evakuierung des Rohres zwischen Zerschlagventil und der Ka-

pillare (C) zu ermöglichen, da ein Auspumpen durch dieselbe tagelang gedauert hätte.

Nach mehrstündigem gründlichen Evakuieren wurden dann die Abschmelzstellen (D) und (F) abgeschmolzen und der Hahn zwischen Hochvakuumpumpe und Hilfsapparatur geschlossen. Hierauf wurde das Zerschlagsventil (B) mit Hilfe eines kräftigen Magneten zertrümmert, so daß das Gas langsam durch die Kapillare in den Ozonisator strömte; gleichzeitig trat Luft durch das Kapillarrohr langsam in die Hilfsapparatur, so daß der Zeiger des Glasmanometers stets etwa in der Nullstellung blieb. Ein zu großer Druckunterschied am Glasmanometer mußte vermieden werden, da er nur zu leicht einen Bruch der höchst empfindlichen Glasblase zur Folge hatte.

War der gewünschte Gasdruck im Ozonisator erreicht, so wurde rasch bei (E) abgeschmolzen. Hierauf wurde der Druck in der Hilfsapparatur so geregelt, daß die rechte Kante des Zeigers des Glasmanometers genau in der Mitte der Skala im Fernrohr, in der Stellung O stand; dann wurde der Hahn (k) geschlossen, so daß das Spezialmanometer (K) in Wirksamkeit treten konnte.

Nun wurde — unter Notierung des Zeitpunktes — das elektrische Aggregat eingeschaltet und das Gas der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt. Eine gleichzeitige Beobachtung des Zeigers mit dem Fernrohr ließ — wie schon im theoretischen Teil berichtet — eine sprunghafte Änderung des Druckes im Ozonisator erkennen. Es dauerte meist eine Minute, bis der Zeiger zur Ruhe kam und in eine etwas langsamere gleichförmige Bewegung überging; es wurde nun mit Hilfe der Reglerhähne (G) entweder vorsichtig Luft eingelassen oder etwas evakuiert und so die Druckänderung im Ozonisator kompensiert, bis die rechte Kante des Zeigers wieder in die Nullstellstellung gerückt war. Hierauf wurde durch stets möglichst gleichmäßiges Klopfen der Faden des Spezialmanometers zur genauen Einstellung gebracht und dieselbe abgelesen. Diese Druckmessungen wurden in gewissen Zeiträumen wiederholt; in den wiedergegebenen Tabellen ist jeweils in der ersten Zeile die Zeit, in der zweiten der Ausschlag des Zeigers seit der letzten Ablesung (der Zeiger wurde ja jeweils in die Ausgangsstellung zurückgebracht) und in der dritten Zeile schließlich

die Länge des Quecksilberfadens im schrägen Schenkel des Spezialmanometers aufgeführt.

Eichung des Spezialmanometers:

Bevor mit den Druckmessungen begonnen wurde, wurde das Spezialmanometer geeicht, um festzustellen, wieviel Millimeter Quecksilberhöhe am normalen Manometer die Verschiebung des Quecksilberfadens im schrägen Manometer um 1 mm entspräche. Der Druck in der Hilfsapparatur wurde verändert und aus den Differenzen verschiedener Einstellungen am Normalmanometer einerseits, am Spezialmanometer andererseits das Verhältnis errechnet. Es ergab sich — wie schon berichtet, — daß einer Verschiebung von 1 mm am schrägen Manometer eine Quecksilberhöhe von 0,153 mm mit einer mittleren Abweichung nach oben von 0,012 mm, nach unten von 0,010 mm entspricht.

Zusammenfassung.

1. Es konnte gezeigt werden, daß reines Natrium mit reinem, trockenem Chlor und ebenso mit Brom, reines Quecksilber und reiner Schwefel mit Chlor in geringem Maße reagiert, so daß eine Aktivierung der Halogene mittels dieser Substanzen auf chemischem Wege nicht nachgewiesen werden konnte.
2. Die Beobachtung Y. Venkataramaiahs, daß Chlor sich unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen kontrahiert, und der aus diesem Verhalten gezogene Schluß, daß eine dem Sauerstoff analoge Polymerisation erfolgen dürfte, konnte als irrtümlich erwiesen werden.
3. Druckmessungen am Ozonisator ergaben eindeutig, daß die Halogene unter der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen bei niederen Drucken dissociieren. Diese Dissociation entspricht — wie sich am Verhalten des Fluors zeigt — einer chemischen Aktivierung, geht jedoch unmittelbar beim Ausschalten des Stromes augenblicklich wieder zurück und verhält sich ihrer Größe nach umgekehrt proportional der Dissociationswärme des betreffenden Gases.
4. Es gelang nicht, ein von G. Gallo beobachtetes explosives Fluoroxyd darzustellen.
5. Eine Aktivierung von Schwefel mit Hilfe von Kathodenstrahlen ließ sich nicht erzielen.

Zahlentabelle der ausgeführten Messungen.

Chlor.

Bei 636 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)		0	S T R O M	0,5	2		62	122
Zeigerausschlag (mm)		0,0		1,5	2,0		3,5	1,5
Manometer (mm)		194,0		—	194,0 (unverändert)		197,5	198,2
Zeit (Min.)	176	A	181		—0,1	250		
Z.-A. (mm)	2,5	U	—3,0		216	unverändert		
Manom. (mm)	199,0	S	198,5		198,0			

Die Temperatur des Raumes war während des Versuchs von 16,5 auf 18, des Bades von 16 auf 17, des Quecksilbers von 16 auf 17,5 Grad gestiegen

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E = I = N	0,5	60	120	180	A = U = S	205
Z.-A (mm)	0,0		1,0	11,0	6,0	unverändert		unverändert
Manom. (mm)	197,5		—	199,5	200,5			

Die Temperatur des Raumes war während dieses (Nachmittag-) Versuches von 18,3 auf 18 Grad gesunken, die des Schwefelsäurebades von 17,7 auf 18,5 und die der Quecksilberfüllung von 17,6 auf 18,7 Grad gestiegen.

Bei 190 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	0,5	3	11	16	24
Zeigerausschlag (mm)	0	I	4,0	4,5	3,0	2,0	1,5
Manometer (mm)	194,5	N	—	198,5	201,0	203,0	204,0

Zeit (Min.)	39	49	54	A	56	61	71	79
Z.-A. (mm)	2,5	1,7	1,0	U	—5,0	—2,0	—2,5	—1,5
Manom. (mm)	206,5	207,5	208,0	S	203,0	201,5	200,0	199,0

Die Temperatur des Raumes war während des Versuchs von 17,5 auf 18,5, die des Bades von 17 auf 17,5, die des Quecksilbers von 17 auf 18 Grad gestiegen.

Versuch II.

Zeit. (Min.)	0	E	1	4	6	9	17
Z.-A. (mm)	0	I	6,0	6,0	1,0	1,5	2,0
Manom. (mm)	196,0	N	200,5	201,5	202,2	203,2	204,0
Zeit (Min.)	22	A	23	29	35	49	63
Z.-A (mm)	1,0	U	—6,0	—4,0	—1,5	—1,0	—1,0
Manom. (mm)	204,5	S	200,5	198,0	197,5	197,0	196,5

Bei 25 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	1	9	24	69
Z.-A. (mm)	0	I	3,0	1,5	1,75	2,0
Manom. (mm)	195,5	N	197,5	198,0	198,5	199,5
Zeit (Min.)	129	A	130	135	155	185
Z.-A. (mm)	1,0	U	—3,0	—1,0	—2,0	—0,9
Manom. (mm)	200,0	S	197,5	197,0	196,0	195,75

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	10	40	70
Z.-A. (mm)	0	I	3,5	1,5	2,5	0,75
Manom. (mm)	195,5	N	197,5	198,0	199,5	200,0
Zeit (Min.)	120	A	121	134	149	179
Z.-A. (mm)	0,0	U	−3,0	−2,5	−1,0	−1,0
Manom. (mm)	200,0	S	198,0	196,5	196,0	195,75

Brom.

Bei 131 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	1	5	10	20	30	50	80
Z.-A. (mm)	0	I	n. l.*	6,5	8,5	9,5	5,0	9,0	5,0
Manom. (mm)	195,0	N	227,5	233,0	237,5	243,5	246,5	252,0	254,5
Zeit (Min.)	110	A	111	118	128	139	154	170	215
Z.-A. (mm)	5,0	U	n. l.*	−13,5	−10,0	−5,0	−4,0	−2,5	−2,0
Manom. (mm)	257,0	S	225,0	217,0	211,0	207,5	205,0	203,5	200,0

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	4	9	24	39	54
Z.-A. (mm)	0	I	n. l.*	5,0	7,5	14,0	8,0	3,0
Manom. (mm)	198.0 (131)	N	228,0	230,5 (137)	236,0	244,0	249,0	251,5

Die in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten die am normalen Manometer abgelesenen Drucke in mm.

* Die Druckänderung war so gross, dass der Zeiger des Glasmanometers dem Gesichtsfelde des Fernrohrs entrückt war.

Zeit (Min.)	84	A	85	91	106	121	166
Z.-A. (mm)	5,0	U	n. l.*	−10,0	−15,0	−5,0	−7,5
Manom. (mm)	255,0 (141,5)	S	222,5 (135)	216,5	207,5	204,5	202,5

Bei 79 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	1	6	12	22	37	67
Z.-A. (mm)	0	I	34,0	5,5	6,0	5,0	4,0	2,0
Manom. (mm)	195,0 (79)	N	213,0 (82)	215,0	217,5	220,5	224,5	226,0 (84)
Zeit (Min.)	97	A	98	107	112	127	142	172
Z.-A. (mm)	2,5	U	−32,0	−8,0	−2,5	−5,5	−2,7	−1,0
Manom. (mm)	227,5	S	209,0 (81)	202,5 (80)	201,8	200,0	199,5	198,7

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	6	15	25	35	60	90	105
Z.-A. (mm)	0	I	31,0	6,0	5,0	5,0	4,0	5,5	1,0	−2,5
Manom. (mm)	197,0	N	215,0	217,0	220,0	222,5	224,5	227,5	228,0	227,5
Zeit (Min.)	120	A	122	129	140	155	175	210		
Z.-A. (mm)	1,0	U	−33,0	−5,0	−6,0	−4,0	−2,0	−1,3		
Manom. (mm)	228,0	S	210,0	206,5	202,0	200,0	199,5	199,2		

Die in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten die am normalen Manometer abgelesenen Drucke in mm.

* Die Druckänderung war so gross, dass der Zeiger des Glasmanometers dem Gesichtsfelde des Fernrohrs entrückt war.

Bei 28,5 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Mim.)	0	E	1	8	18	38	68
Z.-A. (mm)	0	I	6,0	3,0	1,5	2,5	1,5
Manom. (mm)	200,0	N	204,0	206,0	207,0	208,0	209,2
Zeit (Min.)	98	A	99	104	123		183
Z.-A. (mm)	1,25	U	−7,0	−1,5	−3,0		−2,0
Manom. (mm)	210,5	S	206,0	204,5	202,5		202,25

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	8	13	23	38	68
Z.-A. (mm)	0	I	6,5	2,0	1,5	1,5	1,25	1,0
Manom. (mm)	200,0	N	204,0	205,5	207,0	208,0	208,5	209,5
Zeit (Min.)	98	A	99	105	130	160		185
Z.-A. (mm)	0,5	U	−6,25	−1,75	−2,5	−1,0		−1,0
Manom. (mm)	210,0	S	205,5	204,5	202,5	202,0		201,0

Fluor

Bei 100 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	1	2	4	7
Z.-A. (mm)	0	I	20,0*	−13,0	−13,5	−45,0
Manom. (mm)	190,0	N	192,0*	189,0	184,0	173,0

Das Zeichen * bedeutet, dass der Druck im Ozonisator sich während der Messung noch wesentlich änderte.

Zeit (Min.)	12	17	22	47	62	A	63
Z.-A. (mm)	−50,0	−25,0	−7,5	−2,8	−2,5	U	−23,0
Manom. (mm)	161,0	155,0	153,5	152,0	151,5	S	145,0

Zeit (Min.)	65	72	87	107	über Nacht
Z.-A. (mm.)	—9,0	—14,5	—15,0	—7,5	—35,0
Manom. (mm)	143,5	140,0	135,0	132,5	131,5

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	4	9	19	29
Z.-A. (mm)	0	I	27,0	7,5	10,0	12,0	7,5
Manom. (mm)	194,0	N	197,0	198,5	200,5	202,0	203,5

Zeit (Min.)	44	83	A	84	89	94
Z.-A. (mm)	4,0	1,5	U	—26,0	—11,0	—12,0
Manom. (mm)	204,0	206,0	S	201,5	200,0	198,0

Zeit (Min.)	104	119	134	174
Z.-A. (mm)	—13,5	—9,0	—7,0	—12,0
Manom. (mm)	196,0	195,0	194,5	194,0

Bei 22 mm Druck:

Versuch I.

Zeit (Min.)	0	E	0,5	2	6	21	36
Z.-A. (mm)	0	I	+28,0	—18,0	—3,0	+13,0	+7,0
Manom. (mm)	192,0	N	196,0	194,0	—	195,5	196,0

Zeit (Min.)	51	81	A	83	91	111	136	über Nacht
Z.-A. (mm)	+5,0	+2,0	U	—6,5	—4,0	—3,5	—1,5	—1,0
Manom. (mm)	197,0	197,5	S	197,0	196,5	196,0	195,8	195,0

Versuch II.

Zeit (Min.)	0	E	1	6	16	41
Z.-A. (mm)	0	I	2,0	3,5	3,0	1,0
Manom. (mm)	195,0	N	195,2	195,5	196,0	196,9
Zeit (Min.)	A	42	46	56	71	86
Z.-A. (mm)	U	—4,0	—2,0	—4,0	—2,0	—1,0
Manom. (mm)	S	196,0	195,9	195,5	195,2	195,0

Versuch III.

Zeit (Min.)	0	E	1	5	10	20	35
Z.-A. (mm)	0	I	3,5	2,5	1,5	3,0	2,5
Manom. (mm)	195,0	N	195,4	195,7	195,9	196,0	196,3
Zeit (Min.)	53	A	54	60	75	105	
Z.-A. (mm)	0	U	—3,0	—2,5	—5,0	—2,0	
Manom. (mm)	—	S	195,9	195,6	195,3	195,1	

Sauerstoff.

Bei 99 mm Druck:

Zeit (Mim.)	0	E			1	3	7
Z.-A. (mm)	0	I	—5,0	—10,0	—20,0	+3,0	+15,0
Manom. (mm)	191,5	N	—	—	189,0	—	190,3
Zeit (Min.)	12	A	13	15	18	23	31
Z.-A. (mm)	+9,5	U	—24,0	—5,5	—6,0	—5,5	—5,0
Manom. (mm)	191,5	S	189,5	188,7	187,5	186,5	185,0

Lebenslauf.

Ich, Max Gruber, wurde am 10. August 1900 als Sohn des Universitäts-Professors Dr. Max von Gruber und seiner Gattin Alwine, geb. Ehrhardt, zu Wien geboren. Anläßlich der Übersiedelung meines Vaters nach München wurde ich im Jahre 1902 bayerischer Staatsangehöriger. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule und neun Jahre das Wittelsbacher-Gymnasium zu München; ich erhielt das Reifezeugnis als Angehöriger der Reichswehr ohne Ablegung eines besonderen Examens. Ich leistete im Jahre 1917 sechs Monate Hilfsdienst und war im Jahre 1918 fünf Monate zum Heere eingezogen; in den Jahren 1919 und 1920 war ich insgesamt sechs Monate Angehöriger der Reichswehr und nahm an den Operationen in München, Hamburg und im Ruhrgebiet teil.

Im Wintersemester 1919/20 begann ich an der Technischen Hochschule zu München mit dem Bauingenieur-Studium, ging jedoch schon im Sommer-Semester 1920 zum Studium der Chemie über, dem ich stets an der Universität München oblag. Den ersten Teil des Verbandsexamens legte ich am 23. Oktober 1922, den zweiten am 16. Mai 1924 ab.

Ich vermählte mich am 16. März 1925 mit Gertrud Dieckmann, Tochter des verstorbenen Universitäts-Professors Dr. W. Dieckmann und seiner verstorbenen Gattin Ella, geb. de Gruyter.

Die Durchführung der beiden Arbeiten wurde mir durch mancherlei tatkräftige Unterstützung wesentlich erleichtert.

Herrn Geheimrat Prof. D. H. Wieland bin ich für die leihweise Überlassung des elektrischen Aggregats zu lebhaftem Dank verpflichtet. Ferner erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. L. Birckenbach, Clausthal, für das in freundlichster Weise zur Verfügung gestellte, reinste Fluor herzlichst zu danken.

Der „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G.", Werk Höllriegelskreuth bei München, danke ich für die in liberalster Weise gespendete flüssige Luft, der „I. G. Farbenindustrie A.-G.", Werk Oppau, für das große, durch die Überlassung mehrerer Manometer nach Jackson, erwiesene Entgegenkommen.